DUMITRU BECHERESCU
VIOREL CRISTEA
FRANCISC MARX
IULIU MENESSY
FRANCISC WINTER

CHIMIA STĂRII SOLIDE

VOL. I

171223
B.C.U. - IASI

EDITURA ȘTIINȚIFICĂ ȘI ENCICLOPEDICĂ
BUCUREȘTI, 1983

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Supracoperta și coperta: SIMONA NICULESCU

I 15.641
BIBLIOTECA FACULTĂȚII DE CHIMIE
T III-5989

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

PREFAȚĂ

Dezvoltarea civilizației umane a fost caracterizată de-a lungul istoriei întotdeauna de capacitatea omului de a prelucra și utiliza anumite materiale. Deși secolul nostru este denumit al energiei atomice, al informaticii, în contextul succesiunii civilizațiilor pietrei, bronzului și fierului el poate fi considerat, fără exagerare, ca o eră a materialelor sintetice, anorganice și organice. Materialele utilizate de tehnica contemporană nu mai reprezintă o simplă imitare a naturii, ci corespund unor însușiri fizice și chimice impuse de cerințele domeniului tehnic de destinație. Realizarea prezentă și în perspectivă a materialelor cu proprietăți controlate, ca de exemplu semiconductori, medii optice pentru generatoare cuantice, materiale extradure, superrefractare, fibre optice etc., a fost și este legată de afirmarea în cadrul dezvoltării generale a științei și tehnicii a unei științe a corpului solid.

Deși începuturile cunoașterii științifice a materialelor solide, mai ales a celor naturale, se pierd în negura vremurilor, se poate considera că știința solidului s-a constituit ca atare odată cu descoperirea în 1912 de către Max von Laue a difracției razelor X și dezvoltarea în perioada următoare a metodelor experimentale de cunoaștere a structurii.

Domeniu interdisciplinar prin esență, știința solidului s-a dezvoltat în cadrul a două direcții fundamentale ale științelor naturii : fizica și chimia. Delimitarea netă a domeniilor de preocupări ale fizicii și chimiei stării solide este practic imposibilă. Cele două discipline utilizează aceleași premise teoretice și apelează — în esență — la aceleași metode de investigație. Cu toate acestea, fizica solidului, în domeniul său specific de preocupări, a cunoscut o dezvoltare mai impetuoasă, avansul realizat menținîndu-se în bună parte și în prezent. Căutînd o motivație lipsită de accente sentimentale, autorii consideră că decalajul se datorește în primul rînd obiectului de studiu. Corpul solid prin structura sa a oferit un model relativ simplu, accesibil unei tratări matematice elegante și complete, pe cînd reactivitatea mai scăzută a solidelor a legat obținerea unei bogății de date experimentale necesare interpretării fenomenelor, de accesibilitate — în efectuarea unei experiențe — a unor temperaturi și presiuni ridicate și urmărirea transformărilor în aceste condiții.

Fără pretenția de a fi acceptați unanim, considerăm că pionierii chimiei stării solide — în accepțiunea actuală — au fost J. A. Hedvall și G. Tammann, care prin lucrările lor au conturat domeniul acestei discipline. În ultimele decenii studiul chimiei stării solide s-a bucurat de aportul unui număr mare de oameni de știință, savanți iluștri și cercetători, care au abordat problemele sale specifice, sau cele ale altor discipline tangente. Ca în oricare din științele contemporane, este imposibilă enumerarea exhaustivă a celor care au contribuit la dezvoltarea chimiei stării solide.

Numărul mare de contribuții, varietatea direcțiilor de cercetare abordate face ca, în prezent, o tratare completă a problematicii chimiei stării solide să reprezinte o sarcină dificilă chiar și la nivelul unei lucrări enciclopedice. Din acest motiv lucrările de chimia stării solide reprezintă fie un ansamblu de capitole elaborate de autori diferiți, fie o tratare în concepție unitară a unei problematici restrînse. Fără îndoială că această situație este determinată și de faptul că specialiștii din diverse domenii (chimie anorganică, chimie organică, chimia macromoleculară, chimia silicaților, fizică, metalurgie etc.) sînt interesați în mod diferit de anumite capitole ale acestei discipline.

În acest context lucrarea de față își propune să ofere, într-o tratare unitară, o introducere în problematica generală a chimiei stării solide, încercînd să suplinească un gol în literatura noastră de specialitate. Sarcina autorilor a fost mult ușurată de existența în patrimoniul științei chimice românești a unor opere de referință, care prin obiectul lor tratează și aspecte ale chimiei stării solide.

Lucrarea s-a conceput în patru părți: chimia structurală și morfologia solidului, termodinamica și cinetica transformărilor de faze (volumul I), unele capitole din chimia aplicată a solidului și metode și tehnici experimentale în chimia solidului (volumul II). În acest fel lucrarea prezintă interferențe firești cu chimia generală, chimia fizică, cristalografia, chimia stării vitroase etc.

Dezvoltarea capitolelor s-a axat pe chimia solidelor anorganice și în primul rînd pe problemele specifice chimiei silicaților și compușilor oxidici. În lucrare s-a căutat să se evidențieze rolul hotărîtor al structurii și al defectelor de structură, asupra proprietăților fizice și comportării chimice ale corpurilor solide.

Dorind să fie o introducere în domeniu, s-a pus accentul pe descrierea intuitivă și interpretarea materialului faptic acumulat și nu pe dezvoltarea modelelor matematice care în absența interacțiunii chimice aparțin mai degrabă fizicii solidului iar pentru sistemele reactante încă nu au claritatea și utilitatea celor precedente.

Autorii țin să-și exprime mulțumirile tovarășului prof. dr. ing. D. Săndulescu pentru sugestiile primite cu ocazia definitivării conținutului lucrării. De asemenea mulțumesc colegilor prof. dr. ing. P. Tribunescu și conf. dr. R. Pomoje pentru discuțiile utile avute în timpul redactării.

Lucrarea prezentă, fiind la prima redactare, autorii sînt convinși că ea este susceptibilă de îmbunătățiri, completări și modificări și vor fi recunoscători pentru toate observațiile și sugestiile care le vor fi transmise.

AUTORII

BCU IAȘI

CUPRINS

pag.

I. STAREA DE AGREGARE SOLIDĂ A MATERIEI 13
I.1. Particulele materiale în solide şi interacţiunea dintre ele 15
I.1.1. Compuşi ionici 19
I.1.2. Compuşi atomici 21
I.1.3. Compuşi metalici 21
I.1.4. Compuşi moleculari 22
I.2. Legătura chimică în solide 23

I. STAREA SOLIDĂ CRISTALINĂ 32

II.1. Structura reticulară a cristalelor 33
II.2. Simetria cristalelor 42
II.3. Forme cristalografice 59
II.4. Corespondenţa între habitusul şi structura cristalelor 70
II.5. Factorii care condiţionează structura cristalelor 79
II.5.1. Raze atomice şi raze ionice în reţele cristaline 79
II.5.2. Împachetarea sferelor rigide 82
II.5.3. Consecinţe structurale ale tipului de legătură. Energie de reţea 93
II.5.4. Polarizarea în reţele cristaline 105
II.6. Relaţii de înrudire cristalochimică 111
II.6.1. Izomorfia 113
II.6.2. Morfotropia 117
II.6.3. Polimorfia 118
II.7. Sistematica structurilor cristaline 119
II.7.1. Reţele metalice 122
II.7.2. Reţele covalente 129
II.7.3. Reţele ionice 130
II.7.3.1. Reţele izodesmice 131
II.7.3.2. Reţele anizodesmice 134
II.7.3.3. Reţele mezodesmice 136
II.7.4. Reţele heterodesmice 143
II.8. Cristale reale 150
II.8.1. Defecte punctiforme 154
II.8.2. Dislocaţii 157
II.8.3. Defecte la suprafaţa cristalelor 158
II.8.4. Influenţa temperaturii asupra defectelor de reţea. Migrarea defectelor 158
II.9. Relaţia între proprietăţile fizice şi structura cristalelor 160
II.9.1. Difracţia pe reţele cristaline 162
II.9.1.1. Condiţiile de difracţie 163
II.9.1.2. Intensitatea radiaţiei difractate 165

II.9.2. Simetria proprietăţilor fizice 168
II.9.2.1. Proprietăţi vectoriale discontinue 169
II.9.2.2. Proprietăţi vectoriale continue 170
II.9.2.2.1. Proprietăţi elipsoidale 171
II.9.2.2.2. Proprietăţi neelipsoidale 188
II.9.2.2.3. Proprietăţi fizice univectoriale şi axiale 192
II.9.3. Relaţia între proprietăţile fizice şi structura solidelor cristaline 194
II.9.3.1. Dependenţa proprietăţilor fizice de caracterul legăturilor chimice 195
II.9.3.2. Proprietăţile fizice şi structura reală 197
II.9.3.2.1. Densitatea 197
II.9.3.2.2. Proprietăţi mecanice 198
II.9.3.2.3. Proprietăţi optice 200
II.9.3.2.4. Proprietăţi electrice 210
II.9.3.2.5. Proprietăţi magnetice 213

III. SOLIDE NECRISTALINE 215

III.1. Starea amorfă. Periodicitatea la distanţă mică şi dezordinea ideală 215
III.2. Starea vitroasă 222
III.2.1. Definirea termenului de „sticlă" 222
III.2.2. Structura lichidelor 224
III.2.3. Condiţionarea cinetică a structurii vitroase 228
III.2.4. Variaţia proprietăţilor sticlei cu temperatura 232
III.2.4.1. Variaţia viscozităţii cu temperatura 238
III.3. Aptitudinea substanţelor de a forma sticlă 242
III.3.1. Concepţia cristalochimică 243
III.3.2. Criteriul defectelor structurale 245
III.3.3. Criteriul lui A. Winter 248
III.3.4. Criteriul electronegativităţii 249
III.3.5. Criteriul lui A. Dietzel 251
III.3.6. Criteriul energiei legăturilor chimice 252
III.4. Teorii cu privire la structura sticlei 257
III.4.1. Teoria reţelelor dezordonate 258
III.4.2. Teoria cristalitelor 267
III. 4.3. Teoria vitronului 270
III.4.4. Teoria structonului 272
III.4.5. Teoria micelelor 273
III.4.6. Teoria structurii polimere 273
III.5. Particularităţi ale legăturii chimice în sticle cu SiO_2 276
III.6. Proprietăţile fizice şi chimice ale sticlelor 279
III.6.1. Regula aditivităţii 279
III.6.2. Densitatea sticlei 281
III.6.3. Duritatea sticlei 285
III.6.4. Rezistenţa mecanică a sticlei 285
III.6.5. Proprietăţile elastice ale sticlei 290
III.6.6. Proprietăţile termice ale sticlei 292
III.6.6.1. Căldura specifică 292
III.6.6.2. Conductibilitatea termică 294
III.6.6.3. Dilatarea termică 295
III.6.6.4. Stabilitatea termică 301
III.6.7. Stabilitatea chimică a sticlei 302
III.6.7.1. Stabilitatea chimică a sticlelor silicatice 303
III.6.7.2. Protejarea sticlelor silicatice faţă de agenţii chimici 306

III.6.7.3. Stabilitatea chimică a sticlelor nesilicatice 306
III.6.8. Proprietăţile electrice ale sticlei 306
III.6.8.1. Conductivitatea electrică a sticlei 306
III.6.8.1.1. Conductivitatea superficială a sticlei 308
III.6.8.1.2. Conductivitatea de volum a sticlei 310
III.6.8.1.3. Sticle semiconductoare 314
III.6.8.2. Proprietăţile dielectrice ale sticlei 317
III.6.8.2.1. Permitivitatea dielectrică a sticlei 317
III.6.8.2.2. Pierderile dielectrice ale sticlei 319
III.6.8.2.3. Rezistenţa dielectrică a sticlei 320
III.6.9. Proprietăţile optice ale sticlei 320
III.6.9.1. Indicele de refracţie 321
III.6.9.2. Dubla refracţie a sticlei 324
III.6.9.3. Reflexia luminii pe suprafaţa sticlei 324
III.6.9.4. Absorbţia luminii în sticlă 324

IV. AGREGATE SOLIDE ETEROGENE (SOLIDE POLIFAZICE) 327

IV.1. Solide policristaline alcătuite dintr-o singură fază minerală 327
IV.1.1. Interfeţe la unghi mic 328
IV.1.2. Interfeţe la unghi mare 329
IV.1.3. Asociaţii regulate de cristale. Macle 330
IV.1.3.1. Macle de concreştere 330
IV.1.3.2. Macle mecanice 332
IV.1.4. Asociaţii neregulate de cristale 333
IV.2. Agregate policristaline polifazice 334
IV.2.1. Textura materialelor policristaline polifazice 334
IV.2.2. Epitaxie şi topotaxie 337
IV.3. Starea dispersă a solidelor 338
IV.3.1. Clasificarea sistemelor disperse 339
IV.3.1.1.Clasificarea sistemelor disperse după gradul de dispersie 339
IV.3.1.2. Clasificarea sistemelor disperse după starea de agregare 340
IV.3.1.3. Clasificarea sistemelor disperse după numărul dimensiunilor dispersate 341
IV.3.2. Energia superficială şi suprafaţa specifică 341
IV.3.3. Influenţa gradului de dispersie asupra proprietăţilor fizice şi chimice ale solidelor 343
IV.3.4. Pulberi 348
IV.3.4.1. Obţinerea pulberilor 348
IV.3.4.2. Proprietăţile fizico-chimice şi mecanice ale pulberilor 349
IV.3.4.3. Corelaţii între textura şi comportarea pulberilor 352
IV.3.5. Coloizi 356
IV.3.5.1. Starea coloidală 356
IV.3.5.2. Principii fundamentale de obţinere a coloizilor 358
IV.3.5.3. Proprietăţile coloizilor 359
IV.3.5.4. Geluri 364

V. FORMAREA FAZELOR SOLIDE 367

V.1. Cristalizarea 371
V.1.1. Termodinamica procesului de nucleaţie 373
V.1.2. Creşterea cristalelor 378
V.2. Solidificarea vitroasă 387
V.2.1. Separarea microfazelor vitroase în sticlă 389

VI. PROCESE ELEMENTARE ÎN STARE SOLIDĂ 395

VI.1. Difuzia 395
VI.2. Procese de recristalizare 402
VI.3. Sinterizare 409

VII. TRANSFORMĂRI ÎN STARE SOLIDĂ 415

VII.1. Factori termodinamici care condiționează reactivitatea solidelor 415
VII.1.1. Noțiuni fundamentale 415
VII.1.2. Termodinamica transformărilor în stare solidă 427
VII.1.2.1. Transformări polimorfe 427
VII.1.2.2. Reacții chimice în stare solidă 428
VII.1.2.3. Reacții cu participarea fazei gazoase 429
VII.1.2.4. Reacții cu participarea fazei lichide 429
VII.1.3. Influența defectelor de structură asupra reactivității solidelor 430
VII.1.3.1. Influența defectelor punctiforme 430
VII.1.3.2. Influența defectelor liniare și de suprafață 431
VII.2. Condiționarea cinetică a transformărilor în stare solidă 432
VII.2.1. Activarea mecanică a solidelor 433
VII.2.1.1. Metode de activare mecanică 434
VII.2.1.1.1. Condensare din fază de vapori 434
VII.2.1.1.2. Prelucrarea mecanică 435
VII.2.1.1.3. Procedee chimice 435
VII.2.1.2. Structura cristalelor activate mecanic 436
VII.2.1.3. Importanța tehnică a unor reacții activate mecanic 437
VII.2.2. Efectul Hedvall 437
VII.2.3. Activarea prin iradiere 438
VII.2.4. Acțiunea mineralizatorilor 440
VII.2.5. Regula treptelor (Ostwald) 441
VII.3. Transformări cristalochimice 442
VII.3.1. Transformări în prima sferă de coordinație 443
VII.3.2. Transformări în sfera doua de coordinație 444
VII.3.3. Transformarea ordine-dezordine sau transformarea prin defecte 445
VII.3.4. Transformări cu modificarea caracterului legăturii 446
VII.4. Reacții în stare solidă 446
VII.4.1. Clasificarea reacțiilor în stare solidă 447
VII.4.2. Caracterizarea generală a reacțiilor în stare solidă 448
VII.4.3. Desfășurarea reacției în stare solidă 449
VII.4.4. Transportul de material 453
VII.4.5. Succesiunea formării compușilor 462
VII.4.6. Stratul de produs al reacției 466
VII.4.6.1. Structura stratului de produs al reacției 466
VII.4.6.2. Apariția și creșterea centrelor de cristalizare ale produsului nou format. Rolul suprafeței interfazale 467
VII.4.6.3. Orientarea cristalelor produsului de reacție 469
VII.4.7. Cinetica reacțiilor în stare solidă 472
VII.4.7.1. Generalități asupra utilizării datelor cinetice 472
VII.4.7.2. Reacții controlate de viteza reacției chimice propriu-zise 475
VII.4.7.3. Reacții controlate de viteza de nucleație 479
VII.4.7.4. Reacții controlate de difuzie 479
VII.4.7.4.1. Tipuri de ecuații cinetice utilizate mai frecvent 479
VII.4.7.4.2. Aprecierea comparativă a ecuațiilor prezentate 489

VII.4.7.5. Reacţii controlate de adsorbţie, sublimare şi alte fenomene 490
VII.4.7.6. Schimbarea procesului determinant în cursul reacţiei 491
VII.4.7.7. Utilizarea ecuaţiilor cinetice pentru reacţiile în stare solidă 492
VII.4.8. Aprecierea termodinamică a reacţiilor în stare solidă 501
VII.4.9. Factori care influenţează reacţiile în stare solidă 511
VII.4.9.1. Starea iniţială a reactanţilor 512
VII.4.9.2. Compoziţia granulometrică 515
VII.4.9.3. Temperatura 521
VII.4.9.4. Presiunea 523
VII.4.9.5. Mineralizatorii 525
VII.4.9.6. Prezenţa în sistem a fazelor lichide sau gazoase 527

VIII. TRANSFORMĂRI FIZICO-CHIMICE CU MODIFICAREA STĂRII DE AGREGARE 529

VIII.1. Procese cu modificarea stării de agregare 529
VIII.1.1. Topirea 529
VIII.1.2. Descompunerea termică 533
VIII.1.3. Sublimarea 537
VIII.1.4. Dizolvarea 541
VIII.2. Echilibre eterogene (diagrame de stare) 546
VIII.2.1. Sisteme cu un component (sisteme unare) 547
VIII.2.1.1. Echilibre de evaporare, sublimare şi de topire 547
VIII.2.1.2. Sisteme cu un singur component care prezintă şi transformări polimorfe . . 548
VIII.2.2. Sisteme cu doi componenţi (binare) 550
VIII.2.2.1. Reprezentarea grafică 550
VIII.2.2.2. Relaţii cantitative în sisteme binare 550
VIII.2.3. Sistemul binar elementar 557
VIII.2.4. Sisteme binare cu compuşi chimici 565
VIII.2.4.1. Sistemul binar cu un compus congruent 565
VIII.2.4.2. Sistemul binar cu un compus incongruent 567
VIII.2.4.2.1. Sistemul binar cu un compus incongruent în prezenţa fazei lichide (cu topire incongruentă) 568
VIII.2.4.2.2. Sisteme binare cu compuşi incongruenţi în fază solidă 578
VIII.2.5. Sisteme binare cu transformări polimorfe 582
VIII.2.5.1. Sisteme binare cu componenţi (compuşi) polimorfi enantiotropi 582
VIII.2.5.2. Sisteme binare cu componenţi polimorfi monotropi 586
VIII.2.6. Sisteme binare cu izomorfie 587
VIII.2.6.1. Sisteme binare cu izomorfie continuă 587
VIII.2.6.2. Sisteme binare cu izomorfie parţială 592
VIII.2.6.2.1. Sisteme binare cu izomorfie parţială cu eutectic 592
VIII.2.6.2.2. Sisteme binare cu izomorfie parţială cu peritectic 595
VIII.2.6.3. Sisteme binare izodimorfe 598
VIII.2.7. Sisteme binare cu izomorfie şi transformări polimorfe 598
VIII.2.7.1. Sisteme binare cu izomorfie la care unul din componenţi prezintă modificaţii polimorfe, transformarea polimorfă a cristalelor mixte făcîndu-se în stare solidă 599
VIII.2.7.2. Sisteme binare cu izomorfie la care unul din componenţii sistemului prezintă modificaţii polimorfe, transformarea polimorfă a cristalelor mixte făcîndu-se şi în prezenţa unei faze lichide 602
VIII.2.7.3. Sisteme binare cu izomorfie în care ambii componenţi prezintă stări polimorfe 603
VIII.2.8. Sisteme binare cu soluţii nemiscibile 605

VIII.2.8.1. Sisteme binare cu topituri nemiscibile 605
VIII.2.8.2. Sisteme binare cu soluţii solide nemiscibile 607
VIII.2.9. Influenţa presiunii asupra echilibrelor termice ale sistemelor binare 608
VIII.2.10. Sisteme ternare 609
VIII.2.10.1. Reprezentarea grafică 609
VIII.2.11. Sistemul ternar elementar 611
VIII.2.11.1. Stabilirea traseului de solidificare şi topire a unui amestec ternar 612
VIII.2.11.2. Relaţii cantitative 617
VIII.2.11.3. Efectele termice la solidificarea şi topirea unui sistem ternar 620
VIII.2.12. Sisteme ternare cu compuşi binari 621
VIII.2.12.1. Sistemul ternar cu un compus binar congruent 621
VIII.2.12.2. Sistemul ternar cu un compus binar incongruent 623
VIII.2.12.2.1. Sistemul ternar cu un compus binar incongruent, cînd unul din cîmpurile de parageneză nu are eutectic 623
VIII.2.12.2.2. Sistemul ternar cu un compus binar incongruent cînd ambele triunghiuri de parageneză au eutectice ternare 629
VIII.2.12.2.3. Sistemul ternar cu un compus binar congruent în sistemul binar şi incongruent în sistemul ternar 632
VIII.2.12.2.4. Sistemul ternar cu un compus binar incongruent stabil numai peste o anumită limită de temperatură 635
VIII.2.12.2.5. Sistemul ternar cu un compus binar incongruent stabil sub o limită de temperatură (incongruent în fază solidă în sistemul binar) 637
VIII.2.13. Sisteme ternare complexe cu compuşi binari congruenţi şi incongruenţi . . 640
VIII.2.14. Sisteme ternare cu compuşi ternari 642
VIII.2.14.1. Sistemul ternar cu un compus ternar congruent 642
VIII.2.14.2. Sistemul ternar cu un compus ternar incongruent 644
VIII.2.15. Sisteme ternare complexe cu compuşi binari şi ternari 647
VIII.2.16. Sisteme ternare cu transformări polimorfe 650
VIII.2.16.1. Sistem ternar cu transformare polimorfă în prezenţa unei faze lichide . . 651
VIII.2.16.2. Sistem ternar cu transformare polimorfă în fază solidă 652
VIII.2.17. Sisteme ternare cu izomorfie 652
VIII.2.17.1. Sisteme ternare cu izomorfie continuă 652
VIII.2.17.2. Sisteme ternare cu izomorfie parţială 656
VIII.2.17.2.1. Sistemul ternar cu izomorfie continuă într-un singur subsistem binar . . 656
VIII.2.17.2.2. Sisteme ternare cu izomorfie continuă într-un sistem binar şi cu izomorfie parţială cu eutectic în două sisteme binare 660
VIII.2.17.2.3. Sisteme ternare cu izomorfie continuă într-un sistem binar şi cu izomorfie parţială cu peritectic în două sisteme binare 663
VIII.2.17.2.4. Sistemul ternar cu izomorfie continuă în două sisteme binare şi parţială într-un sistem binar 667
VIII.2.17.2.5. Sisteme ternare cu izomorfie parţială în trei sisteme ternare 672
VIII.2.17.2.6. Sisteme ternare complexe cu izomorfie 677
VIII.2.18. Sisteme ternare cu topituri nemiscibile 681
VIII.2.19. Sisteme cuaternare 682
VIII.2.19.1. Sistemul cuaternar elementar 684
VIII.2.19.2. Sisteme cuaternare cu compuşi chimici 690
VIII.2.19.2.1. Sistemul cuaternar cu un compus chimic congruent 690
VIII.2.19.2.2. Sistemul cuaternar cu un compus chimic incongruent 691
VIII.2.20. Diagrame de solubilitate 696
BIBLIOGRAFIE 705

I. STAREA DE AGREGARE SOLIDĂ A MATERIEI

Diversitatea lumii materiale a determinat încă de la începuturile gîndirii ştiinţifice umane, încercări de sistematizare, de cuprindere a tuturor substanţelor cunoscute în clase precis conturate. Experienţa de toate zilele a furnizat, ca prim criteriu evident şi universal utilizabil, modul de prezentare obişnuită în natură a unei substanţe, starea de agregare.

Astăzi este cunoscut că în condiţii adecvate de temperatură şi presiune, orice element chimic poate să fie adus în stare gazoasă, lichidă sau solidă. Evident, modificarea stării de agregare este însoţită de schimbări fundamentale a proprietăţilor, singura caracteristică comună a celor 3 stări ale unei substanţe rămînînd uneori doar compoziţia chimică.

Diferenţierea între stările de agregare se face în mod curent pe baza constanţei volumului şi formei.

Gazele ocupă tot volumul care le stă la dispoziţie în mod uniform, ele deci sînt lipsite de volum şi formă proprie.

Lichidele iau forma recipientului în care sînt introduse, dar îşi păstrează volumul constant iar solidele îşi menţin forma şi volumul.

Aceste enunţuri sînt cuprinse şi în ecuaţiile de stare corespunzătoare fiecărei stări de agregare. Ecuaţiile de stare exprimă dependenţa volumului respectiv formei de parametrii termodinamici, presiune şi temperatură. Trebuie menţionat că ecuaţiile de stare sînt riguros valabile într-un domeniu limitat al presiunii şi temperaturii.

Ecuaţia de stare a gazelor este dată de legea gazelor perfecte $PV = nRT$ (n — numărul de moli, R — constanta universală a gazelor). Pentru lichide ecuaţia arată constanţa volumului (incompresibilitatea) $V = \text{const}$, iar pentru solide se introduce şi condiţia de rigiditate $L = \text{const}$ (L — distanţa între două puncte din interiorul solidului).

O analiză atentă a comportării solidelor în comparaţie cu cea a lichidelor arată că, deşi deosebirile în proprietăţile lor sînt remarcabile, pe baza definiţiilor de mai sus şi în abstracţie de restul proprietăţilor, în multe cazuri este greu de spus dacă avem de-a face cu un lichid sau cu un solid. Astfel o picătură de mercur îşi păstrează forma sferică în absenţa unei solicitări deformatoare deşi mercurul este lichid. În schimb unele solide pot fi deformate (elastic sau plastic) prin solicitări mecanice extrem de reduse (cauciuc, plastilină, plumb). Se impune deci utilizarea unui criteriu de sistematizare cu o aplicabilitate mai largă, în completarea celor menţionate.

Acest criteriu este oferit de modul de distribuire a particulelor constitutive în spaţiul ocupat de o anumită porţiune de materie.

În funcţie de modul de distribuire a particulelor individuale, ansamblul de particule se caracterizează prin omogenitate, izotropie şi simetrie.

Orice ansamblu de particule materiale defineşte un sistem. Porţiunile omogene ale sistemului, delimitate de celelalte părţi prin suprafeţe în dreptul cărora are loc o variaţie bruscă, esenţială a proprietăţilor fizice, se numesc faze.

Un sistem limitat poate fi alcătuit dintr-o singură fază gazoasă şi/sau din una sau mai multe faze lichide şi solide.

Caracteristica de definiţie a fazei este deci omogenitatea. Omogenitatea într-un sens chimic larg se defineşte ca identitatea proprietăţilor pe întreg spaţiul ocupat de un sistem monofazic. Ea se leagă astfel în mod firesc de noţiunea de continuitate în ocuparea spaţiului, întrucît porţiunile neocupate vor avea alte proprietăţi decît cele ocupate.

Sistemele chimice sînt continue la scară macroscopică. În urma alcătuirii substanţelor din particule discrete, structura lor este discontinuă. Omogenitatea este astfel o proprietate a sistemelor monofazice macroscopice şi o consecinţă a unei anumite distribuţii a particulelor constituente în spaţiul ocupat de sistem. Ţinînd cont de această particularitate structurală, sistemul se defineşte ca omogen dacă proprietăţile observate după o direcţie se regăsesc identic pentru toate direcţiile paralele.

Identitatea proprietăţilor după direcţiile paralele se poate obţine prin două modalităţi de ocupare a unui spaţiu dat, cu particule discrete.

O primă modalitate constă în distribuirea haotică, statistică a particulelor materiale în spaţiul disponibil, probabilitatea de ocupare a unui punct oarecare fiind egală cu gradul de ocupare a spaţiului. Această omogenitate statistică aduce după sine echivalenţa tuturor particulelor şi a tuturor direcţiilor.

A doua modalitate constă în distribuirea ordonată, cu repetări periodice, a particulelor materiale, distanţa minimă între două particule de-a lungul aceleiaşi direcţii fiind constantă şi diferită pe două direcţii învecinate. În spaţiul ocupat de un sistem cu omogenitate fizică reală, fiecare punct ocupat are coordonate date în raport cu un punct de origine arbitrar, adică există puncte cu probabilitatea de ocupare egală cu unitatea, respectiv cu probabilitate de ocupare nulă.

Izotropia se referă la variaţia proprietăţilor fizice vectoriale într-un sistem în funcţie de direcţie. Dacă proprietăţile sînt independente de direcţie, sistemul se numeşte izotrop iar dacă valorile numerice ale proprietăţilor sînt o funcţie de direcţie — anizotrop.

Fazele cu omogenitate statistică sînt izotrope întrucît echivalenţa direcţiilor aduce după sine şi independenţa de direcţie a proprietăţilor care le sînt asociate. Fazele anizotrope vor prezenta o omogenitate fizică reală, întrucît aranjamentul ordonat al particulelor diferenţiază direcţiile între ele, prin distanţa dintre două particule învecinate de exemplu, şi astfel valorile numerice ale unor proprietăţi fizice observate de-a lungul unei direcţii vor diferi de cele obţinute pe altele. Direcţiile paralele sînt perfect identice între ele, condiţia de omogenitate fiind astfel respectată.

În spaţiul ocupat de o fază cu omogenitate statistică toate punctele sînt identice între ele, adică sistemul se transformă în el însuşi, oricărei deplasări ar fi supus. Invarianţa sistemului faţă de deplasare exprimă simetria acestuia. Dimpotrivă, în fazele cu aşezarea ordonată a particulelor materiale, punctele din spaţiul disponibil au un rol diferenţiat şi în cazul general nu sînt invariante decît faţă de translaţie. Între cele două cazuri limită de simetrie caracteristice sistemelor omogene macroscopice — infinită şi cea restrînsă doar la translaţie — pot exista un şir de situaţii inter-

mediare. Simetria fiind dată de felul deplasărilor care păstrează invarianța sistemului, ea nu poate varia continuu și astfel lezarea simetriei sistemului, trecerea la o simetrie mai scăzută apare în mod necesar ca o transformare de fază /15/.

Ținînd cont de natura omogenității și de proprietățile de izotropie se pot deosebi faze izotrope și faze anizotrope.

Fazele izotrope sînt reprezentate de gaze, lichide și solide amorfe. Dezordinea ideală cerută de simetria infinită este caracteristică gazelor aflate la temperatură ridicată și presiune scăzută — gazele ideale.

Fazele anizotrope sînt reprezentate de solidele cristaline, ordonarea perfectă a particulelor cu distanțe invariabile între ele caracterizînd cristalul ideal.

Din modelul elementar al stărilor de agregare rezultă că, în urma difuziei reciproce, amestecul a două sau mai multe gaze conservă simetria și va constitui astfel o singură fază.

În funcție de solubilitatea reciprocă amestecul a două sau mai multe lichide va reprezenta una sau mai multe faze.

Fazele anizotrope ideale caracterizîndu-se prin rigiditatea aranjamentului, rezultă că în amestec fiecare solid își va păstra aranjamentul propriu cu simetria caracteristică. În acest mod fiecărui tip de aranjament îi va corespunde o fază solidă distinctă, chiar dacă se referă la aceeași compoziție chimică.

Fazele solide amorfe și cristaline se diferențiază între ele prin felul omogenității. Omogenității statistice, deci dezordinii, îi corespunde un conținut energetic mai ridicat decît omogenității reale și de aceea solidele amorfe vor prezenta o tendință de a trece în timp în solide cristaline. Instabilitatea solidelor amorfe nu este întotdeauna observabilă, ele reprezentînd de regulă stări metastabile.

Solidele cristaline prezintă proprietăți fizice caracteristice, rezultat al structurii interne ordonate, cum ar fi capacitatea de a crește sub forme geometrice regulate proprii, temperatura de topire constantă etc.

Solidele amorfe prin omogenitatea statistică a structurii interne, absența formelor geometrice regulate proprii, înmuierea treptată sub acțiunea temperaturii prezintă asemănări mari cu starea lichidă, motiv pentru care sînt considerate și lichide subrăcite.

I.1. Particulele materiale în solide și interacțiunea dintre ele

Primele reprezentări asupra structurii solidelor au fost deduse din studiul proprietăților lor fizice. Regularitatea formei exterioare a cristalelor și regularitățile observate în creșterea lor au dus la concluzia că ele trebuie să fie alcătuite din „blocuri de construcție" identice între ele și caracteristice speciei. Huygens (1690) consideră că aceste blocuri au forma indicatricei optice iar Lomonosov le atribuie forme sferice. R. J. Haüy (1781) prin observarea clivajului admite că datorită acestui fenomen cristalele mari se pot divide în cristale din ce în ce mai mici de aceeași formă, pînă se ajunge la ultima treaptă de diviziune, molecula integrantă de formă paralelipipedică. Structura internă a cristalului va fi deci continuă, fără spații între moleculele integrante, analog imaginii macroscopice. Proprietățile elastice ale cristalelor au impus revizuirea modelului moleculelor integrante admițîndu-se ca model structural aranjamentul ordonat periodic

de atomi. Confirmarea experimentală a modelului a venit abia în 1912 cînd s-a descoperit difracția razelor X pe cristale (Laue).

Conform modelului actual al cristalului ideal, acesta reprezintă o rețea tridimensională a particulelor constituente, plasate în nodurile rețelei și echidistante între ele. Această ordine se păstrează pe toată întinderea rețelei, cristalele fiind caracterizate prin ordinea la distanță.

Structura solidelor amorfe reprezintă o dezordonare a rețelei cristaline în care periodicitatea este anulată păstrîndu-se însă o ordine locală definită prin dispunerea ordonată a particulelor în jurul unei particule.

Particulele nodale din rețelele solidelor pot să fie atomi, ioni sau molecule. Natura particulelor nodale condiționează interacțiunile care se stabilesc între ele, adică natura legăturilor chimice.

Tipul de legătură care se stabilește într-un ansamblu de atomi depinde de energia de ionizare (energia consumată pentru a îndepărta unul sau mai mulți electroni dintr-un atom în stare gazoasă) și afinitatea pentru electroni (energia ce se eliberează cînd un atom acceptă un electron).

Dacă ne referim la o singură specie atomică, pentru valori ridicate ale energiei de ionizare și afinității pentru electroni corespunde formarea unei legături covalente, pentru valori scăzute ale celor două mărimi, formarea legăturii metalice iar dacă energia de ionizare este foarte mare și afinitatea pentru electroni mică, atomii se conservă ca atare, între ei apărînd doar interacțiuni slabe — legăturile van der Waals.

Dacă ansamblul este alcătuit din două specii atomice avînd energia de ionizare și afinitatea pentru electroni mult diferite, sistemul va fi alcătuit din ioni (interacțiunea dintre particule fiind de natură electrostatică).

Periodicitatea însușirilor fizice și chimice ale elementelor oferă o orientare clară asupra valorilor relative ale energiei de ionizare respectiv a afinității pentru electroni și astfel dă în general posibilitatea prevederii tipului de legătură într-un anumit ansamblu de atomi.

Trebuie menționat însă că efectuarea unor calcule cantitative pe baza valorilor tabelate ale energiei de ionizare și afinității pentru electroni duc uneori la concluzii defavorabile pentru existența, de altfel certă, a unor ioni respectiv interacțiuni. Aceste discordanțe se datoresc simplității modelului, care prin neglijarea efectelor aduse de condensarea în rețea a particulelor primește o valoare mai mult calitativă.

Legătura chimică este determinată în esență de către electronii periferici (de valență) ai atomilor. Într-un sistem de particule interacțiunile se datoresc atracției electrostatice dintre sarcinile negative ale electronilor și sarcinile pozitive ale nucleelor atomice, respingerii electrostatice dintre electroni respectiv între nuclee și interacțiunii spin-spin de natură cuantică.

Forțele de atracție determină distanțele electronilor față de nucleele în apropierea cărora se vor găsi predominant. Această distribuție radială a electronilor determină mărimea particulelor. Respingerea electrostatică dintre electroni condiționează distribuția lor unghiulară și astfel forma moleculelor sau ionilor.

Mișcarea unui electron în cîmpul unui nucleu este descrisă de ecuația lui Schrödinger:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E-\frac{ze^2}{r}\right)\psi=0$$

în care : m reprezintă masa electronului, h — constanta lui Plank, E — energia totală, e — sarcina electrică elementară, Z — numărul de ordine al atomului și r — distanța între electron și nucleu la un moment dat.

Funcția ψ descrie repartizarea electronului în spațiu, în termenii mecanicii ondulatori, adică redă intensitățile maxime și minime ale undei staționare electronice.

Funcția de undă ψ se mai numește orbital atomic în legătură cu traiectoriile permise — orbitele — ale electronilor în modelul clasic al atomului lui Bohr.

Funcția de undă ψ nu are un sens fizic nemijlocit, în schimb ψ^2 reprezintă densitatea electronică într-un punct de coordonate dat iar $\psi^2 dV$ probabilitatea ca electronul să se găsească în volumul elementar dV.

Încă din modelul lui Bohr se știe că energia electronului E nu poate avea decît valori discrete. Ecuația de undă nu are soluții decît pentru aceste valori discrete determinate de numărul cuantic principal n.

Numărul de soluții obținute pentru o valoare n este egal cu n^2 adică atomul va avea n^2 orbitali cu energia de aceeași ordine de mărime. Deosebirea orbitalilor între ei se realizează prin introducerea încă a două numere cuantice l și m din care l — numărul cuantic secundar — descrie simetria orbitalului iar m orientarea acestuia într-un cîmp magnetic față de axele de coordonate x, y, z. Pentru o valoare dată n vor exista n valori ale lui l (de la 0 la $n-1$) iar pentru o valoare l, $2l + 1$ (de la $-l$ la $+ l$) valori ale lui m. Densitatea electronică relativă (gradul de ocupare) a unui orbital este exprimată printr-un al patrulea număr cuantic — s. Conform principiului excluziunii al lui Pauli, un orbital va putea fi ocupat de maximum 2 electroni, avînd spinul de semn contrar. Pentru un orbital, densitatea electronică va varia de la zero pentru orbitalul liber, la o valoare finită pentru ocuparea cu un electron și la o valoarea dublă pentru cazul cînd e ocupat complet. Numărul total de spin va avea în mod corespunzător 2 valori : 0 pentru valorile extreme ale densității electronice pe orbital și finită (1/2) pentru valoarea medie.

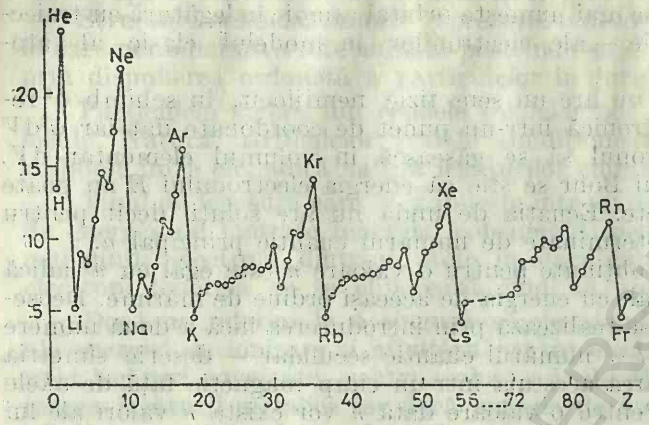
Un atom conține un număr de electroni egal cu numărul său de ordine, repartizați pe nivele în ordinea crescîndă a energiei lor care la rîndul ei este dată de $n + l$ (pentru aceeași valoare a sumei $n + l$ ordinea este dată de n). Cei $2l + 1$ orbitali cu același conținut energetic se ocupă conform regulei lui Hund în sensul realizării unui număr total de spin maxim.

Electronii periferici, care sînt răspunzători de interacțiunile dintre particule sînt dispuși pe nivelele cu $n = n'$ (n' — numărul perioadei din care face parte elementul) și $l = 0$, $n = n'$ și $l = 1$, $n = n' - 1$ și $l = 2$, $n = n' - 2$ și $l = 3$. Orbitalii cu valorile lui $l = 0$, 1, 2 și 3, utilizați în stabilirea configurației electronice a elementelor, se notează curent cu s, p, d și f.

Urmărindu-se variația energiei de ionizare în funcție de numărul de ordine, se constată că ea prezintă discontinuități nete. Aceste discontinuități se datoresc stabilității unor configurații electronice caracterizate prin ocuparea completă a orbitalilor unui nivel n_l (dicoscontinuitatea beriliu-bor se datorește ocupării complete a nivelului $2s$), respectiv semiocuparea cu realizarea unui număr total de spin maxim pentru acel nivel (discontinuitatea azot-oxigen se datorește stabilității configurației $2s^2 2p^3$ în care numărul total de spin are valoarea 1,5, față de $2s^2 2p^4$ a oxigenului în care spinul total este 1). În mod analog ușurința de ionizare a elementului din prima grupă a sistemului periodic poate fi interpretată ca reflectarea

stabilității configurației precedente p^6 însă și ca un indiciu al stabilității configurației ns^0. (Fig. I.1).

Configurațiile electronice stabile corespund ocupării complete respectiv semicomplete a orbitalilor de aceeași energie (degenerate). Pentru atomii liberi aceste configurații vor fi deci s^0 și s^2; p^0, p^3 și p^6; d^0, d^5 și d^{10}; f^0, f^7 și f^{14}.



I.1. Variația energiei de ionizare a primului electron în funcție de numărul de ordine Z.

Realizarea configurațiilor stabile se observă și la formarea ionilor, în sensul că ionii de stabilitate mai mare a unui element vor avea configurații electronice stabile.

Condensarea în rețea a atomilor poate însă să ridice starea de degenerare a orbitalilor dintr-un nivel energetic și astfel duce la multiplicarea numărului de configurații stabile conform repartizării noi a orbitalilor după energia lor.

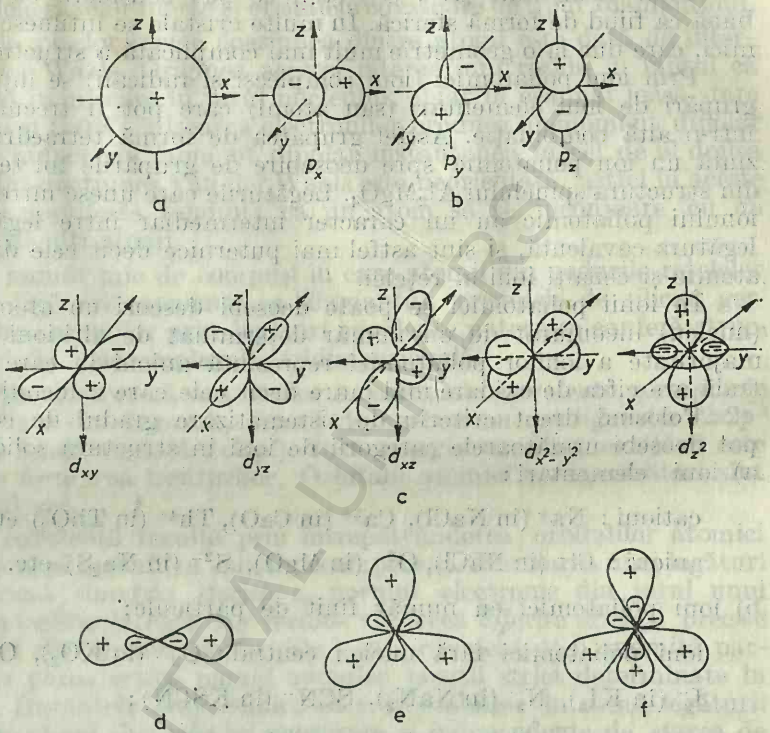
Ionizarea afectează în primul rînd electronii aflați pe orbitalii ocupați avînd numărul cuantic principal n mai mare, ionii pozitivi se formează deci prin cedarea electronilor $n'p$ și $n's$ și abia după aceea a electronilor $(n'-1)d$ (metale tranziționale) și $(n'-2)f$ (lantanide respectiv actinide). Anionii se formează prin completarea orbitalilor din nivelele $n'p$.

În multe cazuri legarea mai multor particule de o particulă centrală poate fi redată prin implicarea mai multor feluri de orbitali atomici a căror energie se egalează. Acestor orbitali hibrizi, cu energie diferită de a orbitalilor inițiali, li se poate atribui și o simetrie proprie diferită de a orbitalilor atomici inițiali. Hibridizarea afectează de regulă un număr de orbitali atomici egal cu numărul particulelor care se leagă de o particulă dată, însă la hibridizare pot participa uneori și orbitalii avînd energia egală cu unii din orbitalii atomici inițiali dacă aceștia sînt ocupați de electroni neparticipanți la legături.

Forma orbitalilor atomici este practic imposibil de redat intuitiv ținînd cont de distribuția radială și unghiulară a densității electronice. Pentru a se obține asemenea imagini intuitive se apelează deseori la exprimarea ecuației lui Schrödinger în coordonate polare r, θ, φ ($x = r \sin\theta \sin\varphi$, $y = r \sin\theta \cos\varphi$, $z = r \cos\theta$) și reprezentarea funcției ψ ca fiind alcătuită din două părți, una care depinde doar de r și alta care depinde de coordonatele unghiulare $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\, A(\theta, \varphi)$. Din componenta radială $R(r)$ dependentă de n și l se poate obține expresia $R^2(r)\, 4\pi r^2 dr$ care redă probabilitatea ca electronul să se afle în coroana sferică delimitată

de sferele de rază r și $r + dr$, respectiv densitatea electronică de-a lungul direcției r iar din componenta unghiulară $A(\theta, \varphi)$ care depinde de l și m — forma orbitalilor (în alegerea formei funcțiilor ψ se are în vedere faptul că pe fiecare nivel n distribuția densității electronice după r are o simetrie sferică).

În fig. I.2 este redată componenta unghiulară a funcției de undă pentru orbitalii atomici, s, p și d precum și a unor orbitali hibrizi.



I.2. Orbitali atomici : a) orbital s ; b) orbitali p ; c) orbitali d ; d) orbitali hibrizi sp ; e) orbitali hibrizi sp^2 ; f) orbitali hibrizi sp^3.

În funcție de felul particulelor constituente și de natura legăturii chimice orice substanță poate fi încadrată în una din categoriile : ionică, atomică, moleculară și metalică. În multe cazuri integritatea unui solid este asigurată de acțiunea simultană a mai multor tipuri de legături chimice. Se deosebesc astfel structuri homodesmice care conțin un singur fel de legături chimice și structuri heterodesmice în care se recunosc mai multe tipuri de legături.

I.1.1. Compuși ionici

Formarea ionilor în rețelele substanțelor solide nu se rezumă la realizarea configurațiilor stabile. Diversității posibile a condițiilor experimentale de obținere îi corespunde o varietate relativ mare a ionilor. Pentru

exemplificare amintim doar că ionii Cr^{2+}, V^{2+}, O_2^-, XeO_6^{4-} se întîlnesc aproape exclusiv în stare solidă.

Interacțiunea ionilor în rețea este de natură electrostatică și este dată de atracția dintre cationi și anioni și respingerea dintre ionii de același semn.

Cîmpul de forțe creat de un ion este uniform distribuit în spațiul înconjurător. Lipsa de localizare a legăturii ionice duce la tendința anionilor și cationilor de a se înconjura reciproc într-un număr cît mai mare posibil.

Ionii elementari (K^+, O^{2-} etc.) se pot considera cu o aproximație bună ca fiind de formă sferică. În multe cristale se întîlnesc și ioni poliatomici, care duc la o geometrie mult mai complicată a structurii.

Prin ioni poliatomici (ioni complecși și radicali) se înțeleg doar acele grupări de ioni elementari (sau atomi) care pot fi trecute nemodificate într-o altă combinație. Astfel gruparea de formă tetraedrică SO_4^{2-} reprezintă un ion poliatomic spre deosebire de grupările tot tetraedrice MgO_4 din structura spinelului Al_2MgO_4. Legăturile care unesc între ele particulele ionului poliatomic au un caracter intermediar între legătura ionică și legătura covalentă, și sînt astfel mai puternice decît cele dintre ionul poliatomic și ceilalți ioni ai rețelei.

În ionii poliatomici se poate deosebi deseori un atom (ion) central (nucleu) înconjurat de un număr determinat de alți ioni (atomi). Marea majoritate a ionilor poliatomici reprezintă anioni în care particula centrală are cifra de oxidare mai mare decît cele care o înconjură.

Folosind drept criteriu de sistematizare gradul de complexitate se pot deosebi următoarele categorii de ioni în structura solidelor:

a) ioni elementari:

cationi: Na^+ (în NaCl), Ca^{2+} (în CaO), Th^{4+} (în ThO_2) etc.;

anioni: Cl^- (în NaCl), O^{2-} (în MgO), S^{2-} (în Na_2S) etc.;

b) ioni poliatomici cu număr finit de particule:

ioni poliatomici fără nucleu central: O_2^- (în KO_2), O_2^+ (în O_2PtF_6), I_3^- (în KI_3), N_3^- (în NaN_3), SCN^- (în KSCN);

ioni mononucleari: NO_2^- (în KNO_2), UO_2^{2+} (în $UO_2(NO_3)_2$), CO_3^{2-} (în $CaCO_3$), SO_4^{2-} (în $BaSO_4$), $AuCl_4^-$ (în $KAuCl_4$), PtF_6^- (în O_2PtF_6), ZrF_7^{3-} (în K_3ZrF_7), XeF_8^{2-} (în Cs_2XeF_8) etc.;

ioni polinucleari: $Si_2O_7^{6-}$ (în $Sc_2Si_2O_7$), $Tl_2Cl_9^{3-}$ (în $Cs_3Tl_2Cl_9$) $Si_3O_9^{6-}$ (în $BaTi(Si_3O_9)$), $B_3O_6^{3-}$ (în KBO_2), $P_4O_{12}^{4-}$ (în $(NH_4)_4P_4O_{12}$) etc.;

c) ioni poliatomici cu număr indefinit de particule:

macroanioni unidimensionali (liniari): $(SiO_3)_n^{2n-}$ (în piroxeni), $(PO_3)_n^{n-}$ (în $NaPO_3$), $(AlF_5)_n^{2n-}$ (în Tl_2AlF_5) etc.;

macroanioni bidimensionali: $(AlSi_4O_{10})_n^{n-}$ (în mice), $(NiF_4)_n^{2n-}$ (în K_2NiF_4) etc.;

macroanioni tridimensionali: $(AlSi_3O_8)_n^{n-}$ (în feldspați), $(B_3O_7)_n^{5n-}$ (în CsB_3O_5) etc.

Varietatea ionilor în solide este amplificată de anionii și cationii prezenți în sărurile acizilor respectiv bazelor organice. Acești ioni prezintă diversitatea de forme caracteristice moleculelor respective.

I.1.2. Compuși atomici

Există două categorii de combinații în care particulele nodale sînt atomi — cristalele gazelor inerte și cristalele covalente de tipul diamantului.

În cristalele gazelor inerte coeziunea dintre atomi este dată de interacțiunea van der Waals. Originea acestei interacțiuni rezidă în faptul că electronii se află în mișcare în jurul nucleului, chiar în cea mai joasă stare energetică, deci și la 0K . Mișcarea electronilor produce un moment dipolar nenul, care va induce un moment dipolar instantaneu în cel de al doilea atom ș.a.m.d. Interacțiunea van der Waals este neorientată, astfel în aceste structuri se va manifesta tendința ca un atom să se înconjoare cu un număr maxim de alți atomi.

Există un număr mic de compuși în care atomii din nodurile rețelelor sînt uniți prin legături covalente ca diamantul, cristalele de siliciu, germaniu etc. Unirea atomilor prin legături covalente puternice conferă structurii caracterul de macromoleculă tridimensională.

Configurația electronică a atomilor în cristalele covalente corespunde unei stări excitate (în diamant, atomii de carbon au configurația $2s2p^3$ față de starea fundamentală $2s^22p^2$), însă energia necesară excitării este compensată de formarea legăturilor. Orbitalii atomici corespunzători sînt hibrizi, de tipul sp^3.

Legătura covalentă rezultă prin întrepătrunderea orbitalilor atomici a doi atomi avînd electronii cu spinul necompensat. Formarea unei legături covalente suprimă simetria sferică a norului electronic din jurul unui atom, ca atare legăturile care vor rezulta vor avea diferite direcții precise în spațiu sau cu alte cuvinte particulele legate covalent de o anumită particulă dată vor putea ocupa numai anumite poziții strict determinate în jurul acesteia. Distanțele interatomice care se stabilesc în urma legăturii covalente a doi atomi sînt mărimi constante și independente de starea de agregare a substanței respective. Aceasta înseamnă că atomii participanți la o legătură covalentă au poziții fixe una în raport cu cealaltă și nu pot fi îndepărtați din această poziție fără a distruge moleculele. Legătura covalentă se caracterizează prin rigiditatea și prin direcția ei. Unghiul dintre două legături covalente este o mărime constantă și caracteristică pentru o anumită structură electronică a unui atom. Prin legături covalente se unesc, de o anumită particulă dată, un număr limitat de particule (condiționat de structura electronică a particulei centrale).

I.1.3. Compuși metalici

Proprietățile specifice ale metalelor, conductibilitatea electrică, luciul, maleabilitatea și ductilitatea, sugerează că structura lor internă trebuie să fie diferită de a celorlalte solide. Modelul cel mai simplu al structurii metalelor corespunde unui ansamblu de ioni pozitivi, înconjurați de electroni mobili (așa-numitul gaz electronic), numărul total al electronilor fiind egal

cu suma sarcinilor pozitive ale ionilor situați în nodurile rețelei. Ionii din structurile metalice nu sînt identici cu cationii obișnuiți din combinațiile elementelor respective. Pentru ca electronii să se poată mișca liber în cristal, este necesar ca particulele nodale (atomii metalici) să prezinte orbitali liberi pe care să poată trece electronii de la particulele învecinate. Reprezentarea particulelor nodale prin ioni este legată de fapt de această posibilitate de migrare a electronilor de la un atom la altul. Libertatea de mișcare a electronilor este limitată la anumite direcții, direcțiile particulelor învecinate, pe aceste direcții preferențiale localizîndu-se densitatea de electroni.

Legătura metalică nu este dirijată în spațiu și astfel structurile metalice se vor caracteriza prin tendința întîlnită la cristalele gazelor inerte și la compușii formați din ioni elementari ca o particulă să se înconjoare cu un număr maxim posibil de alte particule. Tăria legăturii metalice este determinată de numărul de electroni periferici ai atomilor prin intermediul cărora are loc interacțiunea dintre particule.

Există compuși metalici în care nodurile rețelei sînt ocupate de grupări complexe de atomi, cum este Cs_3O. În acest compus nodurile sînt reprezentate de grupările Cs_3O unite între ele prin electroni comuni întregii rețele.

I.1.4. Compuși moleculari

În cele trei categorii de compuși descriși anterior, structura este formată din particule individuale (simple sau complexe) unite între ele prin legături de aceeași tărie, ceea ce face ca solidul respectiv să poată fi considerat o moleculă gigantică.

Există însă o categorie foarte numeroasă de compuși în care rețeaua este alcătuită din molecule pe deplin izolate între ele. În rețea, atomii unei molecule se găsesc la distanțe mult mai mici unii față de alții decît față de atomii cei mai apropiați din moleculele vecine.

Structurile corespunzătoare sînt tipic heterodesmice, legăturile intranodale fiind în toate cazurile mai puternice decît cele internodale.

Categoria compușilor moleculari este foarte variată. În această categorie se încadrează cristalele substanțelor aflate în stare gazoasă în condiții obișnuite (H_2, O_2, N_2, Br_2, Cl_2, CO_2, SH_2), o serie de compuși anorganici ca SnI_4, $HgCl_2$, As_4O_6 și totalitatea compușilor organici.

Legăturile intranodale sînt de regulă covalente sau intermediare între covalență și o relație ionică pură.

Particulele nodale ale rețelelor moleculare sînt unite între ele prin legături van der Waals sau prin legături de hidrogen.

Interacțiunea van der Waals este legată de atracția între polii opuși ai moleculelor polare, de atracția între dipolii induși de dipolii unor molecule în moleculele vecine și de interacțiunea dintre dipolii lor care se formează din cauza vibrațiilor învelișului electronic față de nucleele atomice. Legăturile van der Waals sînt mult mai slabe decît celelalte tipuri de legături ceea ce se manifestă în proprietățile fizice ale acestei categorii de compuși: volatilitate ridicată, duritate scăzută etc.

Legătura de hidrogen se formează în solidele care conțin atomi de hidrogen legați de elemente electronegative ca F, O, N, și atomi avînd electroni neparticipanți la alte legături. Cel mai cunoscut exemplu de com-

pus solid cu legături de hidrogen intermoleculare este gheața în care fiecare atom de oxigen este unit de doi atomi de hidrogen din molecula de apă prin legături covalente și de alți doi atomi de hidrogen din două molecule de apă diferite prin legături de hidrogen. Legătura de hidrogen este slabă în comparație cu legătura ionică sau covalentă, însă mai puternică decît legătura van der Waals.

Ca exemplu amintim că gheața se topește la 0°C în timp ce cristalele de H_2S în care moleculele sînt unite prin legături van der Waals la −85,6°C.

Legătura de hidrogen poate fi descrisă ca o interacțiune între doi anioni X^- care se găsesc în contact și un proton H^+ situat între ei. În acest mod legătura X—H—X este liniară și un al doilea anion nu mai poate interacționa cu protonul.

Diversitatea formelor moleculelor se reflectă în mod corespunzător și în organizarea structurii compușilor moleculari în stare solidă. O clasificare a moleculelor ca particule nodale este posibilă ținînd cont de dezvoltarea moleculei după cele 3 direcții ale spațiului. Se pot deosebi astfel:

molecule simple simetrice H_2, N_2, O_2, CH_4, NH_3, CCl_4;
molecule unidimensionale (liniare):
finite: hidrocarburi alifatice cu catene alungite, acizi grași;
indefinite: Se, Te, celuloză;
molecule bidimensionale (plane);
finite: hidrocarburi aromatice, zaharuri, sulf (rombic);
indefinite: grafit, BN, fosfor negru;
molecule tridimensionale complexe:
finite; proteine;
indefinite: gliptali.

I.2. Legătura chimică în solide

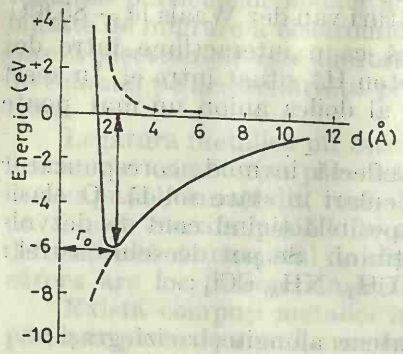
Interacțiunea dintre două particule este o funcție a distanței lor reciproce. Două particule îndepărtate nu exercită una asupra celeilalte nici atracție și nici respingere. Apropiind treptat atomii, de la o anumită distanță devine sensibilă atracția între nucleele pozitive și învelișul electronic cu sarcină negativă, care prin creșterea forțelor de coeziune duce în sfîrșit la formarea substanței solide rigide.

Odată cu micșorarea distanței dintre particule, începe să se manifeste și interacțiunea repulsivă între învelișurile electronice. Atomii se vor apropia în acest fel la o distanță de echilibru r_0 definită prin echilibrul dintre forțele de atracție și de repulsie, care corespunde unui conținut energetic minim (fig. I.3).

Un electron situat între cele 2 particule este atras simultan de cele 2 nuclee atomice și astfel este mai puternic legat decît a fost în cîmpul unui singur nucleu. Nivelul energetic al electronului este deci mai scăzut decît nivelul de energie în atomul izolat corespunzător. Electronul poate în schimb să aibă o traiectorie care ocolește ambele nuclee atomice, cînd energia lui este mai mare decît în atomii izolați. Energia necesară pentru această traiectorie rezultă din eliberarea energiei potențiale.

La apropierea a doi atomi rezultă deci două stări energetice noi, una superioară și alta inferioară în raport cu stările energetice din atomii izolați.

În termenii mecanicii cuantice interacțiunea dintre două particule, în urma căreia se formează legătura chimică, se reprezintă prin funcția de undă a electronilor care se găsesc în cîmpul nucleelor. Pentru interpretarea și tratarea cantitativă a funcției de undă s-au dezvoltat două teorii: metoda legăturii de valență și metoda orbitalilor moleculari.



I.3. Variația energiei de interacțiune la apropierea a două particule.

Metoda legăturii de valență (Heitler-London, Pauling) reprezintă legătura prin întrepătrunderea (suprapunerea) orbitalilor atomici ai atomilor în spațiul dintre ei.

Metoda orbitalilor moleculari (Hund, Mulliken, Hückel) consideră că electronii aflați în cîmpul a două sau mai multe nuclee își modifică funcția de undă prin deformarea orbitalilor atomici, rezultînd orbitali noi, numiți orbitali moleculari.

În ambele metode funcția de undă a electronului aflat în cîmpul a două sau mai multor nuclee se obține prin însumarea funcțiilor de undă în atomii componenți

$$\psi = C_a \psi_a + C_b \psi_b + \ldots + C_n \psi_n.$$

Coeficienții C_a, C_b, ... C_n reprezintă proporția în care norul electronic se distribuie în jurul fiecărei particule.

Densitatea de probabilitate a norului electronic pentru un sistem de două particule va avea forma:

$$\psi^2 = C_a^2\psi_a^2 + C_b^2\psi_b^2 + 2C_aC_b\psi_a\psi_b.$$

Termenii pătratici corespund localizării densității electronice la unul din cele două nuclee atomice și ea exprimă interacțiunea electrostatică (coulombiană) a celor două particule. Termenul $2C_a C_b \psi_a \psi_b$ reprezintă creșterea densității electronice în spațiul dintre cele două particule și se numește integrala de suprapunere.

Variația energiei sistemului ca urmare a apropierii celor doi atomi, avînd fiecare cîte un electron de valență, descrisă în fig. I.3, are o interpretare completă în ambele metode.

În metoda legăturii de valență curba inferioară redă variația de energie a sistemului ca urmare a suprapunerii orbitalilor, cauzată la rîndul ei de compensarea spinilor celor doi electroni. Curba superioară redă creșterea

continuă a energiei sistemului în cazul cînd electronii ce se apropie au același spin.

În metoda orbitalilor moleculari, curba inferioară corespunde formării unui orbital molecular pentru care densitatea electronică între cele două particule crește. Acest orbital care corespunde sumei $\psi_a + \psi_b$ se numește orbital molecular de legătură (orbital liant). Examinînd expresia lui ψ^2 rezultă că pe orbitalul de legătură pentru orice punct cuprins între doi atomi identici ($C_a = C_b$), densitatea electronică are o valoare finită.

Curba superioară corespunde formării unui orbital molecular de antilegătură (orbital antiliant sau repulsiv) în care densitatea electronică la mijlocul distanței dintre două particule identice este nulă. Acest orbital se obține prin scăderea funcțiilor de undă ale atomilor

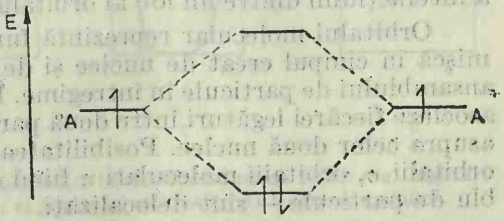
$$\psi^* = \psi_a - \psi_b.$$

În mod schematic nivelele de energie disponibile pentru electroni în urma interacțiunii a doi atomi prin cîte 1 orbital atomic sînt redate în fig. I.4.

Modelul orbitalilor moleculari, în prezent, este folosit preponderent în tratarea legăturilor chimice în solide, fără ca să se renunțe la modelul oferit de teoria legăturilor de valență.

În metoda orbitalilor moleculari tăria legăturii este dată de gradul de ocupare relativ al orbitalilor de legătură și antilegătură. Legătura este cea mai puternică cînd sînt ocupați complet orbitalii de legătură (2 electroni pe orbital, conform principiului lui Pauli) și scade pe măsura ocupării orbitalilor de antilegătură. Se observă astfel că în acest model formarea legăturii nu este condiționată de cuplarea de spin între doi electroni.

Schema din fig. I.4 reprezintă energia relativă a orbitalilor moleculari pentru un sistem format din doi atomi care nu au decît un singur orbital atomic de valență (molecula de H_2). Pentru atomii mai complicați metoda orbitalilor moleculari recurge la simplificări constînd în primul rînd în neglijarea nivelelor de energie interioare ale atomilor participanți la legătură. Acești orbitali sînt, de regulă, complet ocupați și ei se consideră ca orbitali atomici nemodificați, orbitali de nelegătură. Toți orbitalii atomici

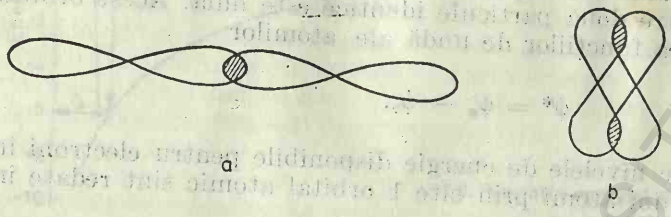


I.4. Diagrama nivelelor de energie la formarea unei legături chimice.

exteriori participă la formarea orbitalilor moleculari, însă dacă sînt ocupați complet și anumiți orbitali de antilegătură, atunci efectul de legare pe orbitalii de legătură de aceeași proveniență este anulat și va apare un număr corespunzător de orbitali de nelegătură.

Distribuția densității electronilor pe un orbital molecular depinde de natura orbitalilor atomici implicați în formarea lui. Orbitalii atomici *s* pot forma orbitali moleculari prin contopire cu orice tip de orbital atomic

de orientare corespunzătoare. Prin contopirea a doi orbitali s se realizează un orbital molecular de legătură σ cu simetrie cilindrică în raport cu axa ce unește cele două nuclee. Formarea legăturilor σ poate avea loc și din celelalte tipuri de orbitali atomici p, d, f, în urma contopirii printr-un singur lob a unor orbitali atomici de același fel sau diferiți ($s-p$, $p-p$, $s-d$, $p-d$, $d-p$ etc.) și de asemenea cu orbitali hibrizi. În fig. I.5 a este reprezentat un orbital de legătură σ provenit din doi orbitali p (pentru claritate fig. I.5 redă orbitalii de legătură prin modelul folosit de metoda legăturii de valență).



I.5. Orbitali $\sigma(a)$ și $\pi(b)$ formați din doi orbitali atomici p (dacă axa nucleelor este x atunci legătura σ se formează din orbitalii atomici p_x iar legătura π din orbitalii atomici p_y sau p_z).

Dacă unirea a doi orbitali p se realizează prin doi lobi, se formează o legătură π (fig. I.5b). Între aceleași două particule legătura π se formează doar după ce s-a format o legătură σ. Apariția legăturii duble între particule ($\sigma + \pi$) sau triple ($\sigma + 2\pi$) duce la legarea lor mai puternică, ce se manifestă prin micșorarea distanței dintre ele în comparație cu combinațiile în care cele două particule sînt legate doar prin legătura σ. Posibilitatea de formare a legăturilor π nu se reduce la contopirea a doi orbitali p. Ea se poate forma în urma contopirii prin doi lobi ai unui orbital p cu un orbital d, a doi orbitali d etc. Este posibilă de asemenea formarea unor orbitali moleculari în urma contopirii orbitalilor d prin patru lobi — orbitali δ.

Formarea orbitalilor moleculari din orbitali atomici este condiționată de realizarea unei acoperiri reciproce cît mai mari. Din acest motiv între anumiți orbitali atomici de orientare dată în raport cu axa moleculelor nu este posibilă formarea de orbitali moleculari. Astfel dacă nucleele se consideră așezate pe axa x, între orbitalul s al unui atom și orbitalul p_z al celuilalt atom nu se va forma un orbital molecular întrucît semnele contrare ale funcției ψ în cei doi lobi ai orbitalului p_z determină anularea reciprocă a interacțiunii dintre un lob al orbitalului p cu orbitalul s.

Orbitalul molecular reprezintă funcția de undă a electronilor care se mișcă în cîmpul creat de nuclee și de ceilalți electroni. Ea aparține deci ansamblului de particule în întregime. În multe situații este însă util să i se asocieze fiecărei legături între două particule un orbital molecular localizat asupra celor două nuclee. Posibilitatea de localizare se referă în special la orbitalii σ, orbitalii moleculari π fiind de regulă comuni întregului ansamblu de particule — sînt delocalizați.

Metoda orbitalilor moleculari permite interpretarea nu numai a legăturii covalente dar și a celorlalte tipuri de legături.

Cele patru tipuri de legături reprezintă două categorii de interacțiuni între particulele unei rețele, interacțiunea electrostatică de tip coulombian și interacțiunea de schimb de natură pur cuantică. Teoria mecanic-cuantică permite explicarea și a legăturii ionice, dar diviziunea de mai sus este utilă pentru că limitează domeniul în care reprezentările fizicii clasice pot fi folosite pentru studiul structurii cristaline. Vom reaminti doar că rezolvarea ecuației lui Schrödinger pentru un sistem format din doi atomi de-

monstrează că interacțiunile coulombiene și de schimb coexistă întotdeauna pentru o legătură, sau mai precis, nu există structuri complet lipsite de interacțiune de schimb.

Pe de altă parte semnificația fizică a legăturii reziduale indică faptul că și acest tip de interacțiune trebuie să fie prezent prin cel puțin una din componentele sale în orice sistem de particule. Evident însă că atunci cînd coexistă mai multe tipuri de interacțiuni de intensități mult diferite în aceeași direcție. cele de intensitate scăzută (spre exemplu reziduală) pot fi neglijate.

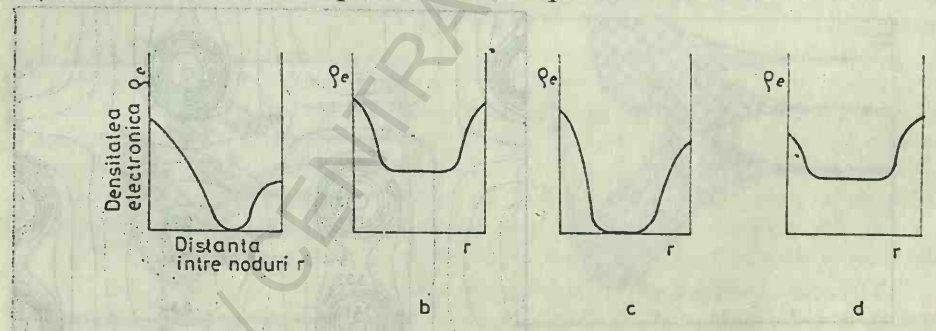
Tratarea mecanic-cuantică a legăturii chimice dintre particulele unui sistem macroscopic (cristal) care se influențează reciproc necesită rezolvarea unui set de ecuații diferențiale interdependente. Cu alte cuvinte sistemul de particule este caracterizat nu prin ecuațiile Schrödinger ale fiecărei particule în parte, ci de un sistem propriu de ecuații. Rezolvarea unui asemenea sistem de ecuații este imposibilă cu mijloacele actuale ale matematicii, ținînd cont că un mol de substanță conține $6 \cdot 10^{23}$ particule.

Pentru caracterizarea modului de distribuție a sarcinilor electrice între două particule, deci modul de realizare a interacțiunii, sînt folosite două noțiuni: delocalizarea electronilor de valență (sau colectivizarea electronilor) și delocalizarea legăturilor.

Fig. I.6 prezintă distribuția densității electronice între două noduri ale celor patru tipuri de rețele.

După cum rezultă din figură, densitatea electronică poate fi aproximată nulă la o anumită distanță între două nuclee unite prin relație ionică și este egală cu 0 în cazul rețelelor homodesmice van der Waals. În cazul legăturii covalente și a celei metalice, densitatea electronică este diferită de zero pe toată distanța r.

Diagramele din fig. I.6 sugerează tipul de interacțiune, dar nu indică delocalizarea legăturii și nici a electronilor de valență. Existența unei densități electronice nule sau aproximativ nule permite concluzia că electronii

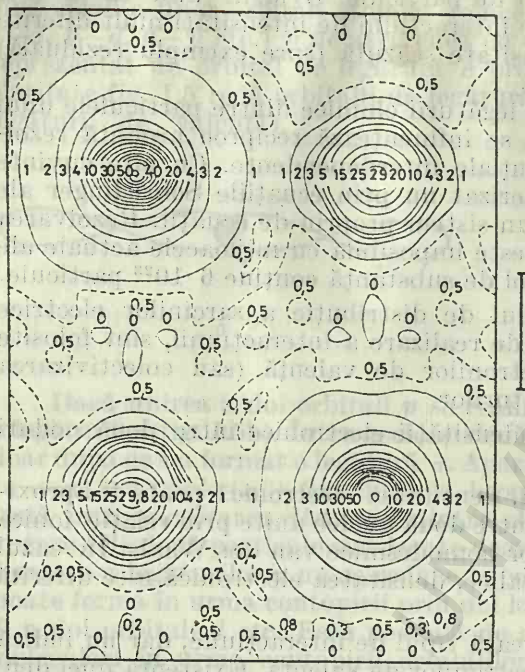


I.6. Diagrama variației densității electronice în diferite tipuri de rețele: *a*) legătura ionică; *b*) legătura covalentă; *c*) legătura reziduală; *d*) legătura metalică.

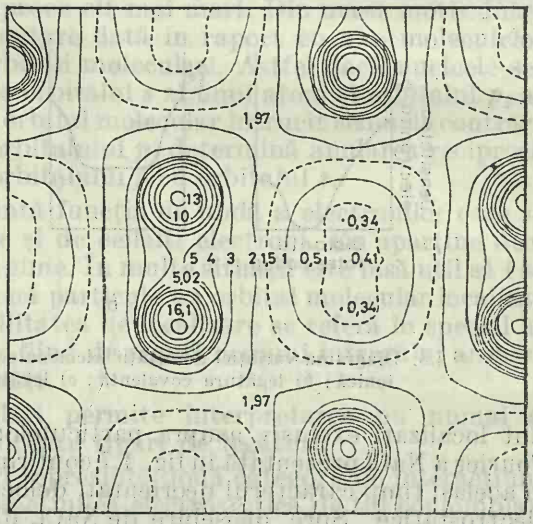
sînt localizați exclusiv asupra particulelor nodale. Într-adevăr diagrama Fourier a NaCl prezentată în fig. I.7 confirmă această supoziție și ilustrează în același timp caracterul neorientat, delocalizat, în spațiu, al interacțiunii electrostatice. Spre deosebire de NaCl, diagrama Fourier a diamantului (fig. I.8) arată că în cazul legăturii covalente cei doi electroni de legătură sînt colectivizați strict asupra celor doi atomi legați, legătura fiind în același timp orientată. Legătura metalică se caracterizează prin colecti-

vizarea electronilor asupra atomilor întregii rețele și ca atare va fi neorientată.

Ordonarea particulelor constitutive ale unei rețele cristaline înlesnește aplicarea metodelor mecanice cuantice la stabilirea structurii energetice a cristalului. După cum se știe, în cazul moleculelor stabilirea energiei



I.7. Diagrama Fourier a NaCl.



I.8. Diagrama Fourier a diamantului.

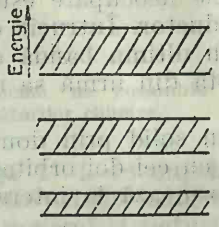
relative a orbitalilor moleculari și ocuparea acestor orbitali de electronii periferici ai atomilor caracterizează natura și tăria legăturilor chimice. Una din metodele cele mai folosite la studiul cristalelor a fost dezvoltată

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

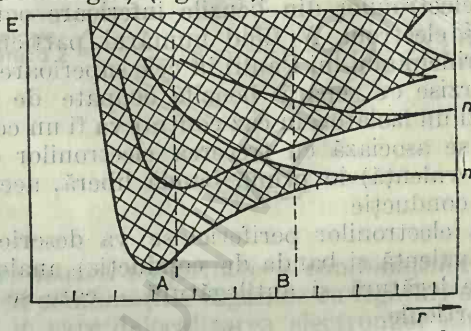
inițial de Bloch pentru elucidarea legăturii metalice. Aplicată ulterior la studiul celorlalte tipuri de legături, metoda a permis conturarea unei teorii unitare a solidelor cristaline (aplicabilă cu unele aproximații și la solidele amorfe). În stadiul actual, teoria cunoscută sub denumirea benzilor de energie necesită ipoteze asupra tipului de legătură dominant — dedusă din natura particulelor ce se unesc în rețeaua cristalină (atomi metalici sau nemetalici, ioni sau molecule) în schimb permite prevederea proprietăților legate de o anumită organizare reticulară.

Pentru a se aplica ecuația de undă, rețeaua cristalină este înlocuită cu un cîmp electromagnetic de potențial periodic în care are loc migrarea electronilor de valență.

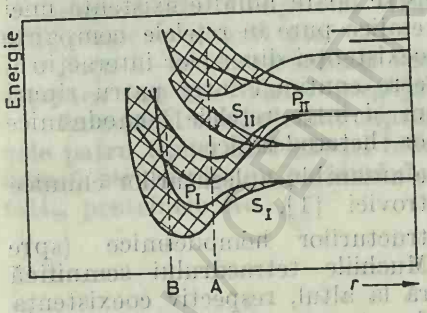
În această tratare nivelele energetice ale electronilor de valență aparțin cristalului și nu particulelor acestuia. Stările energetice posibile ale acestor electroni nu formează o serie continuă ci constau dintr-o serie de benzi, separate de zone interzise (domenii spectrale pentru care nu există soluții de tip undă ale ecuației Schrödinger) (fig. I.9).



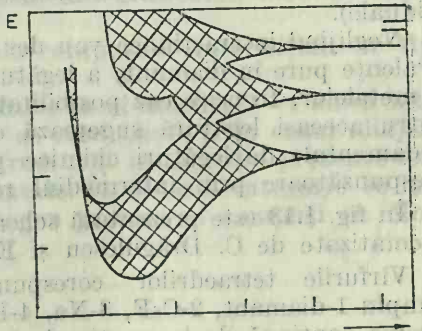
I.9. Benzi de energie în solide.



I.10. Relația între configurația zonelor și nivelele de energie ale atomilor în Na metalic.



I.11. Relația între configurația zonelor și nivelele de energie ale ionilor în LiF.



I.12. Relația între configurația zonelor și nivelele de energie ale atomilor în diamant.

Se poate astfel considera că prin unirea atomilor respectiv ionilor într-o rețea cristalină, orbitalii moleculari se contopesc în benzi despărțite de zone interzise, analog cu nivelele permise discrete ale electronilor în particule izolate.

De obicei lățimea benzilor permise crește cu creșterea nivelului energetic corespunzător, paralel cu îngustarea zonelor interzise. În figurile următoare (fig. I.10, fig. I.11 și fig. I.12) sînt ilustrate relațiile între con-

figurația zonelor și nivelele energetice ale atomilor (respectiv ionilor) în funcție de distanța r dintre particule.

Se poate observa că indiferent de caracterul legăturii, micșorarea distanței dintre particule duce la lărgirea și încălecarea nivelelor de energie. De fapt se poate considera că apropierea particulelor determină ridicarea treptată a degenerescenței nivelelor de același fel a particulelor izolate (adică dintr-un nivel a N atomi identici și deci cu o degenerescență de ordinul N, rezultă o bandă cu N nivele nedegenerate).

Ținînd cont de faptul că 1 cm^3 de solid conține într-o aproximație grosieră 10^{22} particule, rezultă că o bandă va fi alcătuită din 10^{22} nivele discrete de energie. Datorită acestui număr imens de nivele permise, distribuția de energie în interiorul benzii poate fi considerată continuă.

Starea energetică reală a solidului corespunde unei anumite distanțe r, adică parametrului rețelei cristaline.

„Încălecarea" benzilor determină o serie de proprietăți ale solidului. Cu cît această încălecare este mai pronunțată cu atît are loc trecerea mai ușoară a electronilor din benzile inferioare ocupate (într-o bandă pot fi maxim $2N$ electroni, N fiind numărul particulelor ce alcătuiesc solidul, conform principiului lui Pauli) în cele superioare neocupate. Dacă lărgimea zonei interzise ce separă benzile ocupate de cele neocupate este mare, solidul va fi un izolator, în caz contrar va fi un conductor. Întrucît conductibilitatea se asociază cu trecerea electronilor din ultima bandă ocupată (banda de valență) în prima bandă liberă, aceasta din urmă se numește bandă de conducție.

Starea electronilor periferici se va descrie în solid prin două benzi (bandă de valență și banda de conducție) analog cu cei doi orbitali moleculari — de legătură și antilegătură — care se formează la interacțiunea a două particule.

S-a arătat deja că legătura dintre două particule este rezultatul a mai multor tipuri de interacțiuni, legătura pură fiind o aproximație sau un caz particular (cristalele gazelor inerte unite exclusiv prin legături reziduale).

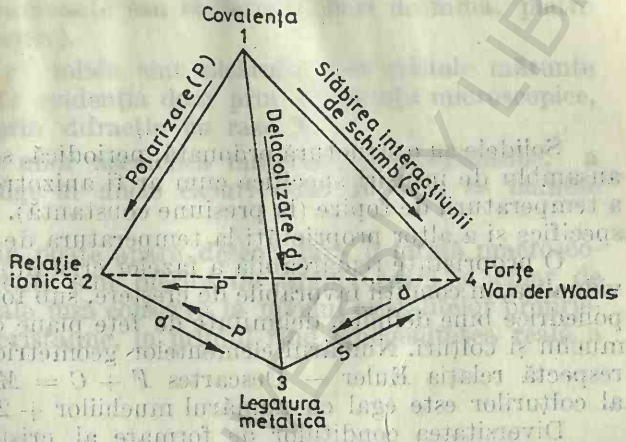
Neglijînd interacțiunea van der Waals se poate admite existența unei covalențe pure în diamant, a legăturii metalice pure în rețelele compacte ale metalelor. În orice caz posibilitatea coexistenței diverselor interacțiuni pentru aceeași legătură sugerează o trecere continuă între patru tipuri fundamentale de legături chimice precum și între rețelele homodesmice corespunzătoare prin intermediul rețelelor heterodesmice.

În fig. I.13 este prezentată schema de ansamblu a legăturilor chimice sistematizate de C. Drăgulescu și E. Petrovici [1].

Vîrfurile tetraedrilor corespund structurilor homodesmice (spre exemplu 1-diamant, 2-CsF, 3-Na, 4-He). Muchiile tetraedrului semnifică trecerea continuă de la un tip de legătură la altul, respectiv coexistența în cadrul aceleiași legături (rețele homodesmice) sau în cadrul aceleiași structuri (rețele heterodesmice) a două tipuri de interacțiuni.

Astfel muchia 1—2 corespunde unor structuri ca ale oxizilor (CaO, Al_2O_3 etc.), a silicaților de tipul Mg_2SiO_4 etc. Muchia 1—3 reprezintă delocalizarea (colectivizarea) treptată a electronilor de valență cum este cazul în rețelele siliciului, germaniului, într-un plan al rețelei grafitului etc. De-a lungul segmentului 1—4 se grupează rețelele cu legături covalente intranodale și legături reziduale internodale ca rețelele cristaline ale combinațiilor cu molecule biatomice aflate în stare gazoasă în condiții obiș-

nuite ca : H_2, O_2, N_2, Br_2 etc. Muchiile 2—3 și 3—4 corespund aliajelor din metale diferite și structurilor metalice (ZnHg), care prezintă abateri de la așezarea compactă. Muchia 2—4 nu semnifică decît prezența interacțiunii van der Waals în orice structură ionică (în proporție de obicei neglijabilă).



I.13. Schema de ansamblu a legăturilor chimice.

Fața 1—2—4 cuprinde marea majoritate a combinațiilor cristaline ca sărurile acizilor oxigenați, combinațiile organice cu legături simple etc., deci în general structurile în care delocalizarea electronilor este exclusă.

Fața 1—3—4 interesează cristalochimia combinațiilor organice cu legături duble delocalizate (benzen, unele macromolecule — cauciuc). În aceeași față sînt cuprinse rețelele cristaline ale grafitului, iodului, telurului etc.

Fața 1—2—3 cuprinde structurile compușilor interstițiali de tipul TiC, semiconductorii etc.

Fața 1—3—4 are aceeași semnificație ca și muchia 2—4 adică interacțiunea van der Waals (neglijabilă) se recunoaște și în cazul aliajelor.

Interiorul tetraedrului cuprinde structurile în care sînt prezente toate cele patru tipuri de legături fundamentale. În această categorie se încadrează structurile cu legături de hidrogen precum și compuși ca MoS_2, CdI_2, proteinele etc.

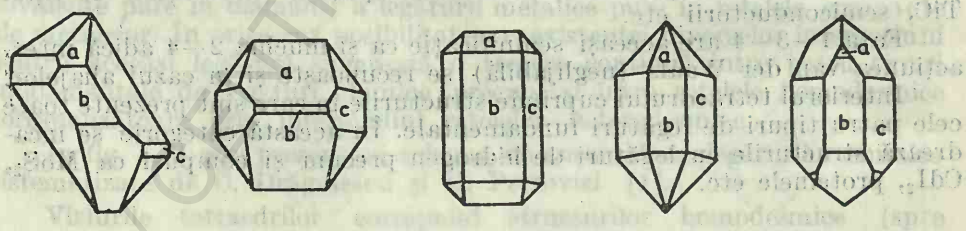
BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

II. STAREA SOLIDĂ CRISTALINĂ

Solidele cu o structură ordonată, periodică, se caracterizează printr-un ansamblu de însușiri specifice cum ar fi anizotropia, constanța riguroasă a temperaturii de topire (la presiune constantă), variația bruscă a căldurii specifice și a altor proprietăți la temperatura de topire etc.

O proprietate remarcabilă a fazelor cristaline este aceea de a se individualiza, în condiții favorabile de creștere, sub formă de cristale — corpuri poliedrice bine definite, delimitate de fețe plane care se intersectează după muchii și colțuri. Numărul elementelor geometrice ale poliedrilor cristalini respectă relația Euler — Descartes $F + C = M + 2$ (numărul fețelor + al colțurilor este egal cu numărul muchiilor + 2).

Diversitatea condițiilor de formare al cristalelor face ca acestea să prezinte relativ rar forme ideale, corespunzătoare poliedrilor geometrici. Oricît de deformat ar fi poliedrul cristalin în comparație cu forma geometrică ideală, între elementele geometrice ale cristalelor unei anumite specii (deci avînd o compoziție și structură dată) există anumite relații caracteristice (fig. II.1). Astfel unghiul dintre fețele echivalente ale cristalelor aparținînd unei anumite faze cristaline este o mărime constantă (la temperatură și presiune constantă) și caracteristică speciei respective. Această legitate, descoperită în 1669 de Nicolaus Steno pe baza unor



II.1. Cristale de cuarț de diferite forme.

numeroase observații experimentale și completată în 1823 de Mitscherlich, reprezintă o lege fundamentală a cristalografiei geometrice (legea constanței unghiurilor).

Abaterile de la forma geometrică ideală poate afecta atît mărimea cît și forma fețelor cristalului. Cu toate acestea cristalele prezintă o simetrie caracteristică — adică o repetare după o anumită regularitate a elementelor geometrice identice — care se poate deduce sau observa direct pentru fiecare individ.

Forma exterioară a cristalelor este o expresie a structurii interne ordonate și ca atare doar corpurile geometrice compatibile cu aranjamentul

ordonat al particulelor constitutive pot găsi corespondent între poliedrii cristalini. Această limitare a fost descoperită de R. J. Hauy care enunţă în legea raţionalităţii (1784) : la un cristal sînt posibile doar acele feţe care se află una faţă de alta într-o dependenţă geometrică exprimată prin numere raţionale (de obicei întregi şi mici).

Cristalele mari, dezvoltate, cu forme poliedrice caracteristice vizibile cu ochiul liber sînt relativ rare atît în natură cît şi în procesele tehnologice de elaborare a diferitelor substanţe sau materiale (flori de mină, pietre preţioase, monocrista'e sintetice).

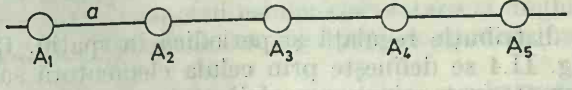
Majoritatea materialelor solide sînt alcătuite din cristale mărunte sau fragmentate, care se pot evidenţia doar prin observaţii microscopice, electronomicroscopice sau prin difracţie cu raze X.

Cristalele mărunte ale unor asemenea materiale microcristaline, a căror dimensiune poate atinge în unele cazuri doar 10^{-7}cm, se numesc cristalite.

Materialul microcristalin poate apare deseori fără o formă macroscopică proprie. Exemple curente sînt oferite de argile, ceară şi chiar de metale. Toate aceste materiale însă conservă la nivelul cristalitelor proprietăţile esenţiale ale fazelor cristaline, în primul rînd omogenitatea reală a structurii interne.

II.1. Structura reticulară a cristalelor

După cum s-a arătat, un cristal este un corp omogen, în masa căruia particulele constitutive (atomi, ioni sau molecule) sînt distribuite în mod identic în jurul unei direcţii oarecare şi a tuturor direcţiilor paralele cu aceasta. Dacă considerăm un cristal ca format dintr-un sistem de puncte materiale identice (analoage), omogenitatea sa fizică pretinde o distribuţie identică a materiei în jurul fiecărui punct. Luînd, în interiorul cristalului, un punct (A_1) de-a lungul unei direcţii oarecare, dacă la o distanţă determinată de acesta se va găsi altul analog (A_2), condiţia de omogenitate fizică presupune că de-a lungul aceleiaşi direcţii să se găsească un alt punct (A_3) la aceeaşi distanţă de punctul (A_2). Astfel de-a lungul unei drepte, dusă prin primul punct într-o anumită direcţie se vor întîlni la distanţe egale o serie de puncte identice, care vor forma împreună un şir reticular (fig.-I.2.).



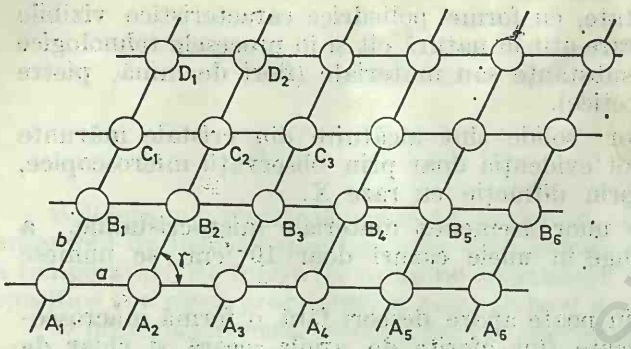
II.2. Şir reticular : a — parametrul şirului.

Punctele care alcătuiesc un asemenea şir se numesc noduri, iar distanţele dintre punctele consecutive se numesc parametrii şirului. Dacă din acelaşi punct material A se va duce o dreptă oarecare în altă direcţie, condiţia de omogenitate cere ca să se găsească de-a lungul acestei direcţii noi, o serie de alte puncte analoage echidistante, cu un parametru care poate fi identic sau diferit de cel al primului şir menţinîndu-se însă constant de-a lungul direcţiei noi şi în toate direcţiile paralele cu aceasta. Totalitatea şirurilor din cele două direcţii formează o reţea plană (bidimensională), a cărei ochi se numeşte poligon sau paralelogram generator

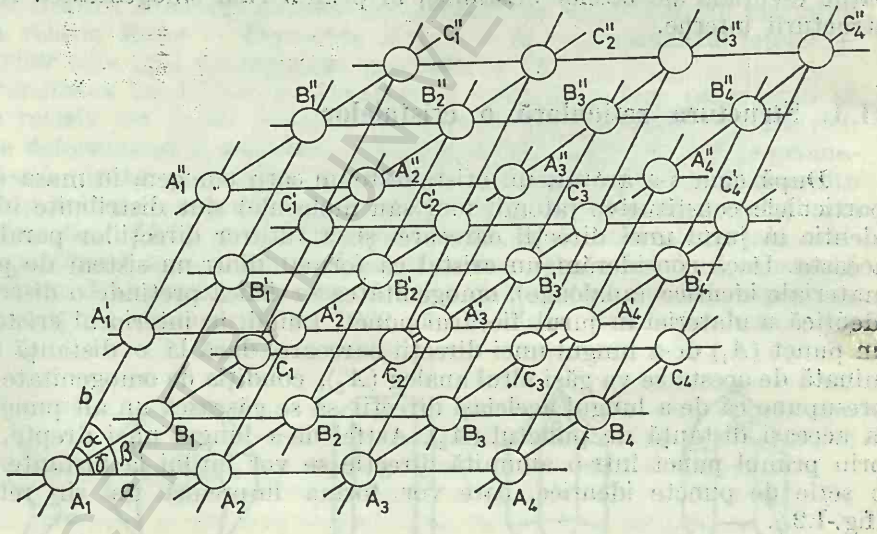
3—c. 611 16

(fig. II.3). Mărimea acestui paralelogram este constantă în același plan și este exprimată de parametrii șirurilor din planul rețelei.

Dacă se consideră o a treia direcție, necuprinsă în planul primelor două, rezultă (fig. II.4) un sistem tridimensional de puncte materiale cu



II.3. Plan reticular : a, b — parametrii rețelei plane.



II.4. Rețea tridimensională : a, b, c — parametrii rețelei.

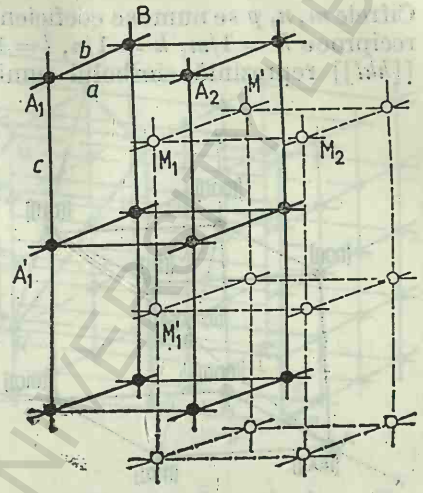
o distribuție regulată și periodică în spațiu. Rețeaua tridimensională din fig. II.4 se definește prin celula elementară sau paralelipipedul elementar caracterizat prin parametrii a, b, c a trei șiruri și a unghiurilor α, β, γ dintre ele.

Proprietățile rețelelor de puncte echidistante

Din figurile II.2—II.4 rezultă că deplasînd paralel cu ea însăși unitatea structurală de bază (parametrul șirului reticular, paralelogramul respectiv paralelipipedul elementar) se reproduce întreaga rețea (liniară,

plană sau tridimensională). Elementele liniare care se deplasează prin translație alcătuiesc grupul de translații al rețelei respective.

În interiorul figurii geometrice delimitate de grupul de translație conform definiției, nu se găsește nici un punct analog punctelor nodale. Dacă în interiorul unui paralelipiped elementar, se găsește un punct M condiția de omogenitate cere ca el să fie diferit de cele nodale și totodată



II.5. Rețele întrepătrunse.

în toate unitățile structurale să se găsească un punct analog cu aceasta din urmă. Rețeaua în ansamblu va fi constituită din două rețele parțiale identice și deplasate paralel una față de alta (fig. II.5).

O rețea alcătuită din mai multe serii de puncte analoage se va caracteriza astfel prin:

— perioada rețelei (sau rețeaua) definită prin grupul de translație;

— motivul rețelei (sau conținutul celulei) adică repartiția punctelor neidentice în interiorul celulei.

Se remarcă astfel că repartiția punctelor neidentice în interiorul celulei elementare este neomogenă, omogenitatea fiind o caracteristică a rețelei rezultate prin translație.

Considerînd oricare din punctele analoage ale rețelei drept origine a unui sistem de axe de referință, distanța oricărui alt punct de origine se va putea exprima în funcție de parametrii celulei elementare și unghiurile dintre șirurile reticulare ce reprezintă laturile paralelogramului sau muchiile paralelipipedului elementar.

Dacă în fig. II.2 punctul A_1 se consideră drept origine, se observă că poziția unui alt nod oarecare de pe același șir este un multiplu întreg al parametrului șirului a

$$\vec{d}_m = \overrightarrow{AA}_m = m\vec{a} \qquad d_m = \overrightarrow{AA}_m = ma$$

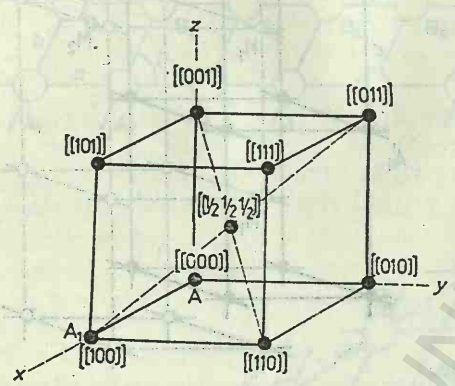
În mod identic poziția unui nod al rețelei plane din fig. II.3, în raport cu un punct luat convențional drept origine, se exprimă în funcție de parametrii a, b și unghiul γ prin:

$$\vec{d}_{mn} = m\vec{a} + n\vec{b}, \qquad d_{mn} = (m^2a^2 + n^2b^2 + 2mnab\cos\gamma)^{1/2}$$

Pentru o rețea tridimensională (fig. II.4) relația vectorială este $\vec{d}_{mnp} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$, din care rezultă

$$d_{mnp} = (m^2a^2 + n^2b^2 + p^2c^2 + 2mnab\cos\gamma + 2npbc\cos\alpha + 2pmca\cos\beta)^{1/2}$$

Cifrele m, n, p se numesc coeficienți ai parametrilor nodurilor, iar mărimile reciproce $h = 1/m$, $k = 1/n$, $l = 1/p$ — indici. Tripletele $[[mnp]]$ respectiv $[[hkl]]$ reprezintă simbolul unui nod într-o rețea tridimensională dată.



II.6. Coordonatele punctelor în rețea.

Pentru a determina coordonatele unui punct într-o rețea, se pleacă de la un punct de origine zero. Acest punct se ia situat în colțul stîng și posterior al paralelipipedului elementar și se notează prin simbolul [[000]] iar simetricul său superior prin [[001]] și așa mai departe (vezi fig. II.6). Toate aceste coordonate sînt identice între ele întrucît și punctele corespunzătoare sînt identice (analoage).

Punctele din interiorul paralelipipedului elementar se notează cu cifre fracționare.

Cele două puncte situate la distanța d_{mnp} ([[000]] și $[[mnp]]$) definesc direcția $\vec{d}_{mnp}$ întrucît toate șirurile paralele cu cel luat în considerare, deplasate prin translație în origine, se vor suprapune. Rezultă deci că o direcție este definită complet în raport cu un sistem de axe de referință ales în prealabil dacă se cunosc coeficienții parametrilor sau indicii unui nod situat pe ea. Pentru notarea unei direcții se folosesc simboluri de forma $[mnp]$ sau $[khl]$ unde tripletele indică de obicei nodul cel mai apropiat de origine.

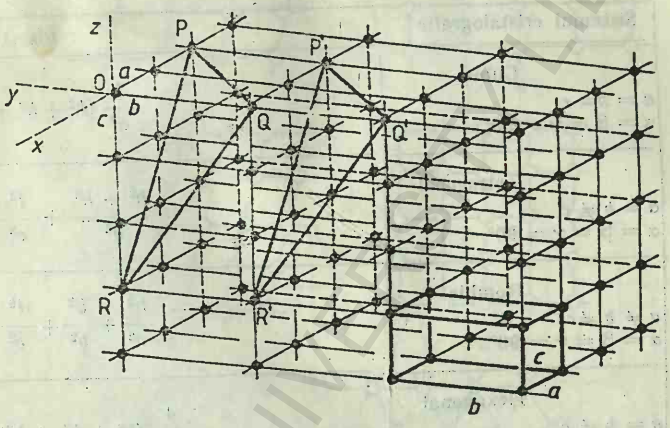
Tot prin triplete (mnp) sau (hkl) se definesc și planele reticulare (acele plane care trec prin cel puțin trei noduri ale rețelei). Pentru evitarea confuziilor, în literatura de specialitate, în prezent, planele reticulare se notează exclusiv prin indici (hkl).

Valorile numerice corespunzătoare se obțin observînd poziția nodurilor prin care planul respectiv interceptează axele de coordonate alese.

Spre exemplu, în fig. II.7 planul reticular PQR este situat față de originea O la distanța $\overline{OP} = 2a$ pe axa x, $\overline{OQ} = b$ pe axa y și $\overline{OR} = 3c$ pe axa z. Coeficienții corespunzători vor fi $m = 2$ $n = 1$, $p = 3$. Trecînd

la indici și ținînd cont de sensul convențial al axelor (ilustrat pe figură) se obține $h = \frac{1}{m} = \frac{1}{-2}$, $k = 1$, $l = \frac{1}{-3}$. Eliminînd numitorii rezultă tripletul (362) care este simbolul planului PQR (și al tuturor planurilor paralele $P'Q'R'$ etc.).

Toate planele reticulare paralele între ele sînt situate unul față de altul la distanțe ce reprezintă un multiplu întreg al segmentului care separă



II.7. Rețea spațială în coordonate oblice: a, b, c — celula elementară.

două plane nemijlocit învecinate, după oricare din șirurile reticulare. Segmentul măsurat după normala unei familii de plane reticulare paralele poartă numele de echidistanța d_{hkl} al planelor (hkl).

Alături de indici, o familie de plane reticulare poate fi caracterizată și prin mărimea echidistanței. După cum s-a arătat, mărimea unui segment se poate obține din relația

$$d = (m^2a^2 + n^2b^2 + p^2c^2 + 2mnab\cos\gamma + 2npbc\cos\alpha + 2mpac\cos\beta)^{1/2}$$

unde m, n, p sînt coeficienții parametrilor unui capăt al segmentului dacă acesta a fost deplasat prin translație cu celălalt capăt în origine iar a, b, c, α, β, γ reprezintă parametrii și unghiurile celulei elementare. Aceeași mărime se poate obține în funcție de indicii planelor reticulare perpendiculare pe segmentul dat, după relațiile cuprinse în tabelul II.1.

Celula elementară a unei rețele de puncte analoage poate avea forme diferite după mărimea reciprocă a parametrilor șirurilor alese drept axe de coordonate și a unghiurilor dintre axe.

Din fig. II.8, se observă cu ușurință că aceste forme, pentru o rețea plană , pot fi:

paralelogram $a \neq b$, γ oarecare (a)

dreptunghi $a \neq b, \gamma = 90°$ (b)

romb $a = b, \gamma$ oarecare (c)

pătrat $a = b, \gamma = 90°$ (d)

Fig. II.8 e reprezintă un caz particular al rețelei de tipul (c) în care unghiul γ este egal cu 60°(120°) și ca atare romburile se asamblează prin translație în hexagoane regulate (compuse la rîndul lor din trei romburi respectiv șase triunghiuri echilaterale).

Tabelul II.1

Valorile echidistanțelor planelor reticulare (d_{hkl}) în funcție de sistemul cristalografic

Sistemul cristalografic	$(d_{hkl})^{-2}$
Cubic $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	$\frac{1}{a^2}(h^2 + k^2 + l^2)$
Tetragonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	$\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Rombic $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	$\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Hexagonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90°\ \ \gamma = 120°$	$\frac{4}{3a^2}(h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2}$
Romboedric $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$	$\frac{1}{a^2} \frac{(h^2 + k^2 + l^2)\sin^2\alpha + 2(hk + kl + lh)(\cos^2\alpha - \cos\alpha)}{1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha}$
Monoclinic $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90°\ \ \beta \neq 90°$	$\frac{\frac{h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl\cos\alpha}{ac}}{\sin^2\beta} + \frac{k^2}{b^2}$
Triclinic $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	$\left[\frac{h^2}{a^2}\sin^2\alpha + \frac{k^2}{b^2}\sin^2\beta + \frac{l^2}{c^2}\sin^2\gamma + \frac{2hk}{ab}(\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma) + \right.$ $\left. + \frac{2kl}{bc}(\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha) + \frac{2lh}{ca}(\cos\gamma\cos\alpha - \cos\beta)\right]$ $\cdot(1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma)^{-1}$

În mod analog se pot formula relațiile între parametrii și unghiurile paralelipipedului elementar.

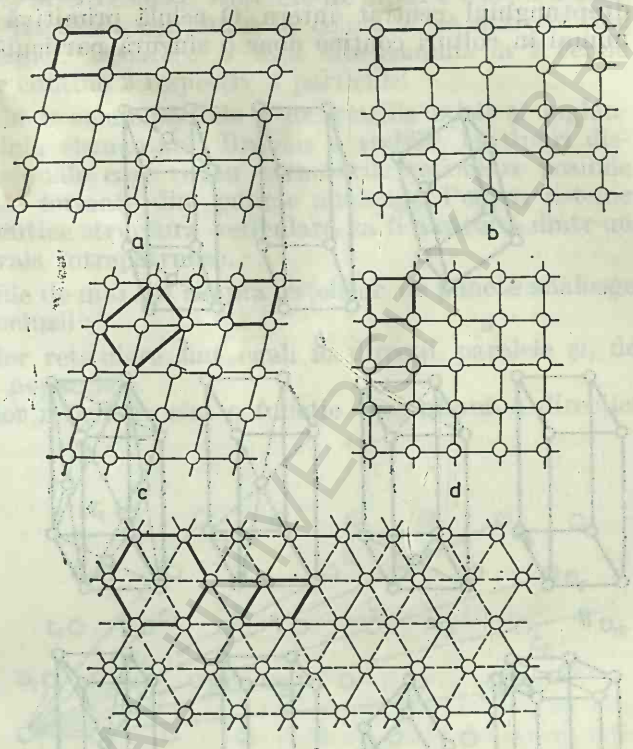
După mărimea relativă a parametrului c față de parametrii a și b există următoarele relații:

$$a \neq b = c$$

$$a = b \neq c \text{ (sau } a \neq b = c, \text{ echivalentă)}$$

$$a = b = c$$

Relaţiile între unghiurile paralelipipedului elementar, ţinînd cont de valorile unghiului γ pentru reţeaua plană, vor fi (relaţiile unghiulare de mai jos se scriu sub forma utilizată în cristalografie, omiţînd relaţiile echi-



II.8. Forme de ochiuri ale reţelei plane.

valente în care egalităţile respectiv inegalităţile se referă la alte unghiuri) următoarele :

$$\alpha = \beta = 90^\circ \; \gamma = 60^\circ \; (120^\circ)$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ \; \beta \neq 90$$

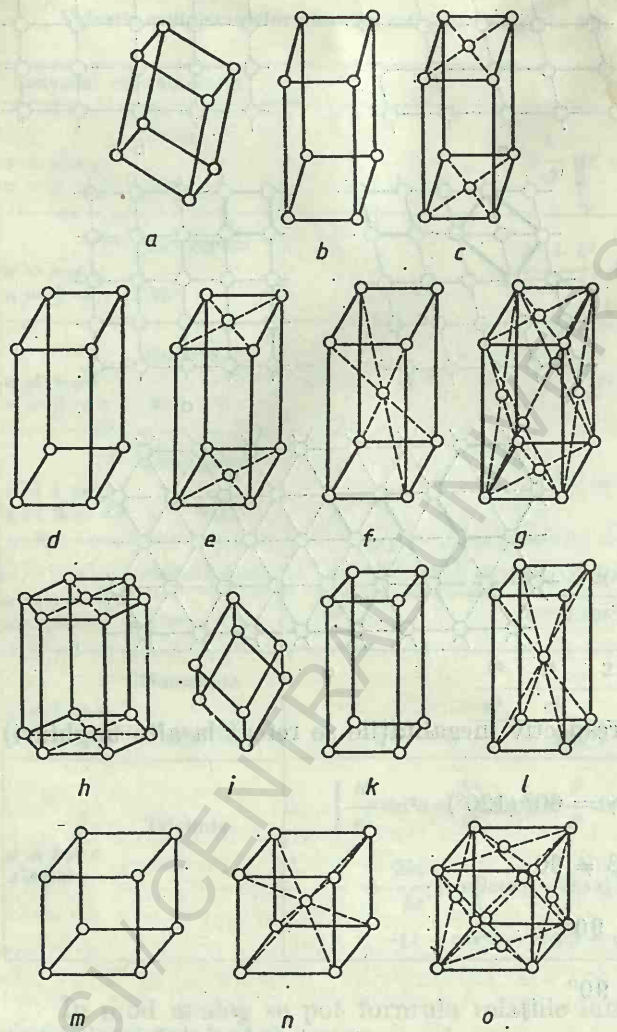
$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Pe cale geometrică se poate demonstra cu uşurinţă că prin combinarea relaţiilor dintre mărimile liniare (relaţia axială a paralelipipedului (cu relaţiile dintre unghiuri (relaţia unghiulară) sînt posibile doar 7 grupuri de relaţii. Aceste grupuri de relaţii definesc 7 sisteme de coordonate proprii pentru 7 tipuri de reţele.

Totalitatea structurilor cristaline (şi a formelor cristalografice corespunzătoare) care se definesc printr-un anumit sistem de coordonate, caracterizat prin relaţia sa axială şi unghiulară alcătuiesc un sistem cristalografic sau o singonie (vezi tabelul II-1)

Din fig. II.8 rezultă că spre deosebire de primele 4 rețele, rețeaua hexagonal-plană conține în centrul ochiului o particulă. Din acest motiv ea se numește centrată spre deosebire de celelalte numite primitive De asemenea și rețeaua rombică din fig. II.8c poate avea ca celulă elementară dreptunghiul centrat intern. O celulă primitivă avînd particule (noduri) numai în colțuri conține doar o singură particulă întrucît fiecare din cele



II.9. Rețele Bravais : *a*) triclinic ; *b*, *c*) monoclinic ; *d*— *g*) rombic ; *h*) hexagonal ; *i*) rombocdric ; *k*, *l*) pătratic ; *m*—*o*) cubic.

4 colțuri sînt comune la cîte 4 celule plane. Celula plană centrată conține 2 particule întrucît alături de cele din colțuri (comune la atîtea celule, cîte colțuri are poligonul ce descrie rețeaua prin translație) ea mai conține particula din interior, care aparține exclusiv celulei.

În mod analog și în cazul paralelipipezilor elementari este posibil ca alături de particulele din colțuri să existe particule în centrul paralelipipedului sau pe centrul fețelor (fig. II.9). Deosebim astfel ; rețele de tip *P* cu particulele numai în colțurile celulei, rețele de tip *I* cu particule în col-

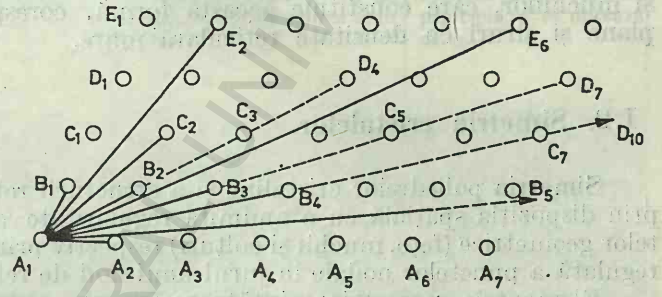
ţuri şi centrul celulei, reţele de tip C cu particule în colţuri şi în centrele a două feţe opuse şi reţele de tip F cu particule materiale în centrul tuturor feţelor. Reţelele de tipul P conţin numai o singură particulă (fiecare din cele 8 colţuri este comun la alte 8 celule). Reţelele de tipul I conţin 2 particule întrucît alături de particula conţinută în celula P ea mai conţine un punct în interiorul celulei. Deoarece o faţă este comună la 2 celule reţele de tipul C şi F vor conţine 2 respectiv 4 particule.

Ţinînd cont de tipurile de celule posibile şi de relaţiile axiale şi unghiulare ce caracterizează celula elementară, Bravais a stabilit 14 tipuri distincte de reţele tridimensionale care redau structurile reticulare posibile pentru sistemele materiale formate din puncte analoage. Pentru sisteme alcătuite din puncte neidentice structura reticulară va fi alcătuită dintr-un ansamblu de reţele Bravais întrepătrunse.

Sintetizînd observaţiile de mai sus asupra reţelelor de puncte analoage rezultă următoarele concluzii:

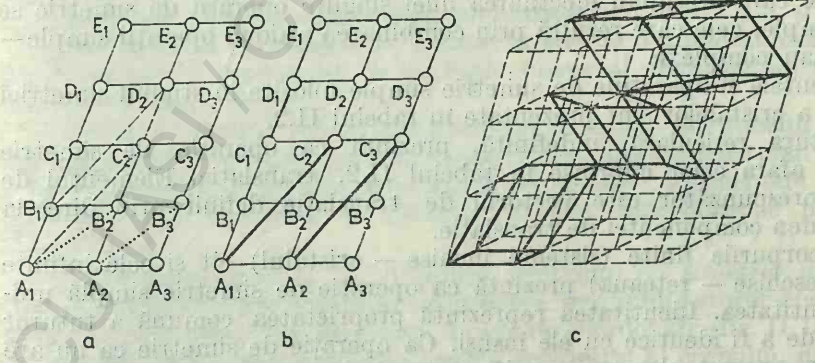
— Parametrii şirurilor reticulare sînt egali în direcţii paralele şi, de regulă, inegali în şiruri neparalele.

— Parametrii şirurilor reticulare sînt o funcţie discontinuă a direcţiei (fig. II.10).



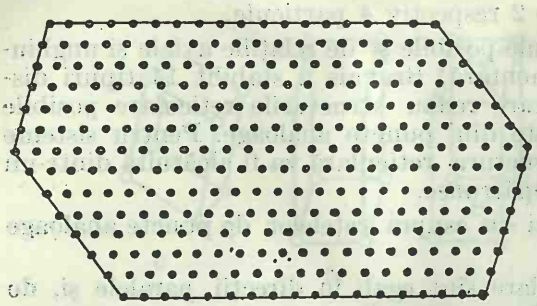
II.10. Dependenţa parametrilor şirurilor reticulare de direcţie.

— În aceeaşi reţea forma celulei elementare poate să varieze dar suprafaţa celulei plane şi volumul celulei tridimensionale rămîn constante indiferent de formă (fig. II.11).



II.11. Forme diferite ale unor celule elementare primitive: *a*, *b* — plane; *c* — tridimensionale.

— Cu cît suprafaţa ochiului este mai mică cu atît numărul nodurilor pe unitatea de suprafaţă adică densitatea reticulară a planului este mai mare. Întrucît volumul este egal cu produsul dintre suprafaţa bazei şi înălţime rezultă că densitatea reticulară a unui plan este proporţională cu echidistanţa sistemului de plane reticulare din care face parte.



12. Poziţii posibile ale muchiilor unui cristal plan în raport cu o reţea bidimensională.

— Structura reticulară, periodică, a substanţei cristalizate explică cu uşurinţă existenţa unor proprietăţi vectoriale discontinue precum şi forma poliedrică rezultată ca urmare a unei creşteri libere. Ansamblul feţelor şi muchiilor, care constituie această formă, corespunde unui fascicul de plane şi şiruri cu densitate reticulară mare.

I.2. Simetria cristalelor

Simetria poliedrelor cristaline şi a structurii reticulare este exprimată prin dispoziţia spaţială cu o anumită regularitate caracteristică a elementelor geometrice (feţe, muchii şi colţuri) respectiv prin distribuirea ordonată, regulată a punctelor nodale în jurul unui nod de referinţă.

Elementele geometrice ajutătoare (puncte, axe, planuri) faţă de care se evidenţiază simetria corpului se numesc elemente de simetrie.

Elementele de simetrie ale unui corp se recunosc cu ajutorul operaţiilor de simetrie.

Numim operaţie de simetrie, o deplasare care efectuată asupra unui corp aduce elementele identice ale acestuia în suprapunere. Elementele de simetrie care presupun efectuarea unei singure operaţii de simetrie se numesc simple, cele care rezultă prin combinarea a două operaţii simple— compuse sau complexe.

Elementele şi operaţiile de simetrie simple folosite în studiul simetriei exterioare a cristalelor sînt prezentate în tabelul II.2.

Structura reticulară, indefinită, prezintă ca operaţie de simetrie simplă, în afara celor cuprinse în tabelul II.2, translaţia. Elementul de simetrie corespunzător este vectorul de translaţie definit prin direcţia sa şi mărimea componentei de translaţie.

Atît corpurile finite (sisteme închise — cristalul) cît şi cele infinite (sisteme deschise — reţeaua) prezintă ca operaţie de simetrie simplă unitară — identitatea. Identitatea reprezintă proprietatea comună a tuturor corpurilor de a fi identice cu ele însuşi. Ca operaţie de simetrie ea nu are asociată un anumit element specific întrucît toate operaţiile anterioare pot duce la identitate (rotaţie cu 360°, 2 reflexii în raport cu acelaşi plan etc.).

Introducerea ei ca operație de simetrie este legată de considerente matematice (aplicarea teoriei grupurilor la studiul simetriei).

Axe de simetrie. Din definiția cuprinsă în tabelul II.2 rezultă că o axă de simetrie se identifică prin rotația corpului. Orice poligon regulat posedă o axă de rotație perpendiculară pe suprafața lui, dar cum ochiurile rețelei plane pot avea numai anumite forme poligonale (vezi figura II.8)

Tabelul II.2

Operația de simetrie	Element de simetrie	Simbol	Definiția elementului de simetrie	Observații
Rotația	Axă de rotație (simetrie) Gire	A^n n L, C_n, G	Direcția în jurul căreia rotind cristalul cu 360°, acesta revine de n ori într-o poziție identică cu cea inițială n = ordinul axei	Axele cu $n \geqslant 3$ se numesc axe principale de simetrie.
Reflexia sau oglindirea	Plan de simetrie (oglindire, reflexie).	P, π m S	Planul care împarte cristalul în 2 părți egale și care corespund între ele ca un corp față de imaginea sa în oglindă.	Planul perpendicular pe o axă principală de simetrie se numește plan principal și se notează cu $\overline{\pi}$.
Inversiunea	Centru de simetrie (inversiune)	C $\overline{1}$ I	Punctul imaginar din interiorul cristalului care înjumătățește toate dreptele limitate la fețele, muchiile și colțurile acestuia.	Existența unui centru de simetrie presupune ca fiecare față a cristalului să aibă un echivalent paralel și opus.

Notă.
Dintre numeroasele sisteme de notații ale elementelor de simetrie, în lucrare s-au reținut doar A^n, P (π), C, utilizate în mod curent în literatura de specialitate din țara noastră și notația internațională n, m, $\overline{1}$.

rezultă că structurile cristaline (precum și formele poliedrice corespunzătoare) vor putea admite doar axe de un anumit ordin și anume : 1, 2, 3, 4, 6.

Axele de simetrie simple sînt prezentate în tabelul II.3 și fig. II.13.

Este evident că unghiul de rotație impus de o anumită axă poate lua orice valoare ce reprezintă un multiplu întreg al unghiului de rotație dat de ordinul axei 360/n.

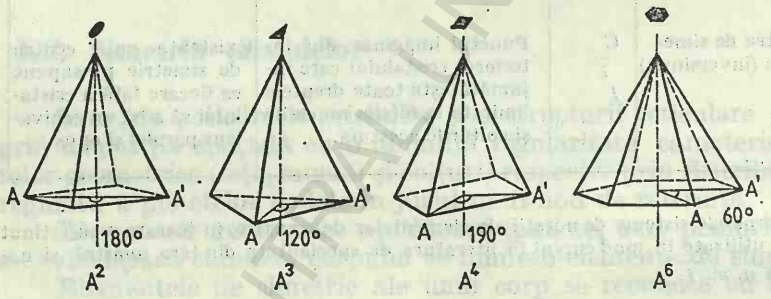
Plane de simetrie (P, π, m). Conform definiției din tabelul II.2, orice plan de simetrie este un plan de înjumătățire, dar nu orice plan ce împarte o figură în două părți egale este și plan de simetrie. Elementele geometrice simetrice prin oglindire, în general, nu sînt superpozabile prin rotație (fig. II.14).

Centrul de simetrie (C, $\overline{1}$). Acțiunea centrului de simetrie definită prin operația de inversiune constă în schimbarea semnului tuturor coordonatelor unui punct, în raport cu un sistem de axe de coordonate (fig. II.15). Centrul de simetrie este întotdeauna un centru geometric al corpului, dar nu orice centru geometric este și centru de simetrie.

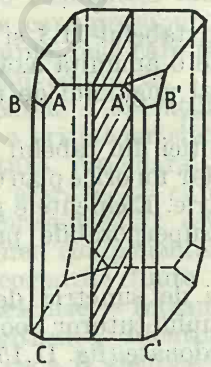
Tabelul II.3

Axe de simetrie simple ale poliedrilor cristalini

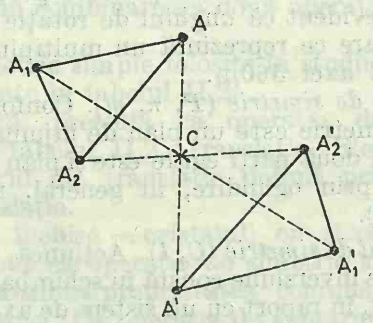
Axa	Unghi de rotaţie	Simbol grafic	Denumirea
$A^1 \equiv 1$	360		monogiră monogonală
$A^{\bar{2}} \equiv 2$	180		digiră digonală binară
$A^3 \equiv 3$	120		trigiră trigonală ternară
$A^4 \equiv 4$	90		tetragiră tetragonală cuaternară
$A^6 \equiv 6$	60		hexagiră hexagonală senară



II.13. Axe de simetrie posibile la cristale.



II.14. Cristal cu un plan de simetrie.



II.15. Inversiune în raport cu un centru (centru de simetrie).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Un poliedru cristalin poate avea mai multe axe și plane de simetrie, dar numai un singur centru. Numărul acestor elemente de simetrie nu este întîmplător, ci determinat după anumite reguli de asociere. Cele mai importante reguli de asociere sînt:

1. Existența a două elemente din trei, axă de ordin par A^{2n}, plan de simetrie perpendicular pe axă și centru de simetrie, impune prezența celui de al treilea.

$$A^{2n} + \pi \quad = A^{2n}\pi\, C$$
$$A^{2n} + C$$

2. Existența a două elemente din trei, axă de ordin impar A^{2n+1}, plan de simetrie perpendicular pe axă și centru de simetrie C exclude prezența celui de al treilea.

$$A^{2n+1} + C = A^{2n+1}C$$

$$A^{2n+1} + \pi = A^{2n+1}\pi$$

3. Dacă o axă de ordin n, A^n, este perpendiculară pe o axă A^2, poliedrul va avea n axe de ordinul 2, perpendiculare pe această axă.

$$A^n + A^2 = A^n n A^2$$

4. Dacă o axă de ordin n—A^n este paralelă sau cuprinsă într-un plan de simetrie, poliedrul va avea n planuri de simetrie la intersecția cărora se va găsi axa de simetrie.

$$A^n + P = A^n n P.$$

Combinarea operațiilor simple duce la apariția unor elemente complexe de simetrie. Ținînd cont de semnificația fiecărui element de simetrie se pot obține următoarele combinații:

rotație + reflexie

rotație + inversiune

inversiune + reflexie

translație + rotație

translație + reflexie

Din această înșirare lipsește combinația translație + inversiune întrucît ea echivalează cu o translație simplă de-a lungul aceleiași direcții, dar de sens contrar.

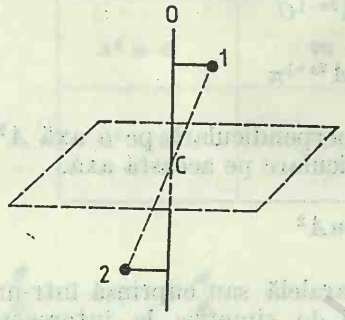
În mod analog nici primele 3 combinații nu duc în mod obligator la elemente de simetrie diferite de cele simple sau de o simplă succesiune a lor.

Astfel combinarea inversiunii cu reflexia duce la o operație echivalentă cu rotația după o axă binară perpendiculară pe planul de reflexie.

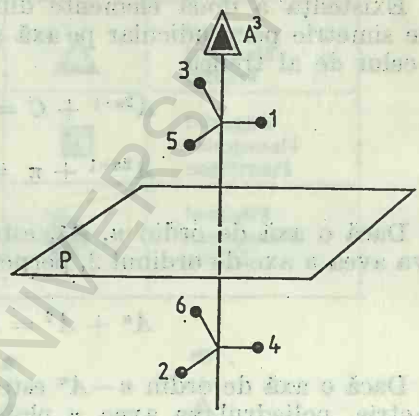
Combinarea rotației cu reflexia respectiv inversiunea duce la axe de simetrie complexe numite giroide respectiv axe de inversiune.

În cazul axelor de simetrie complexe un element își găsește simetricul prin rotire cu unghiul de $360°/n$ (unde n este ordinul axei) și reflexie pe un plan perpendicular pe axă respectiv inversiune față de un centru (care este situat pe axă). Axele de simetrie complexe se notează tot prin ordinul lor (giroidele prin A_n $\tilde{n}$ iar axele de inversiune prin A_i^n, $\bar{n}$).

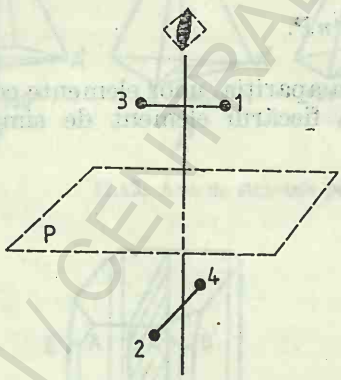
Spre deosebire de asociere care reprezintă o succesiune distinctă de operații de simetrie, combinarea lor duce la un element care determină efectuarea simultană a celor două operații de simetrie. Vom considera astfel un element de simetrie complex, ca nou față de elementele simple numai în măsura în care nu se poate reduce la suma a 2 operații simple.



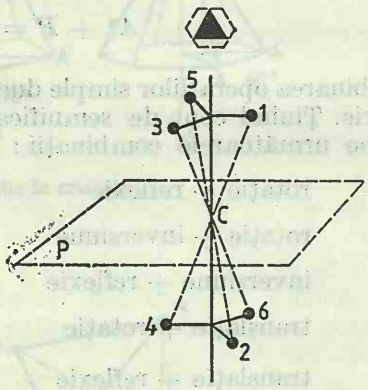
II.16. Digiroidă.



II.17. Trigiroidă.



II.18. Tetragiroidă.



II.19. Hexagiroidă.

Din figurile II.16—II.19 rezultă că doar tetragiroida prezintă un element de simetrie nou întrucît $A_2 \equiv C$ $A_3 \equiv A^3 + P$ $A_6 \equiv A^3 + C$. De asemenea se poate observa că orice giroidă de ordin par $2n$ este o giră de ordinul n. Din aceleași figuri rezultă, considerînd rotația combinată cu inversiunea față de centru:

$$A_i^1 \equiv A_2 \equiv C,\ A_i^2 \equiv P,\ A_i^3 \equiv A_6^3 \equiv A^3 + C,\ A_i^4 \equiv A_4^2,\ A_i^6 \equiv A_3 \equiv A^3 + \pi$$

Elementele de simetrie ale unui poliedru cristalin pot fi reprezentate deci prin axe de simetrie simple de ordinul 1, 2, 3, 4, 6, tetragiroidă, plane și centru de simetrie.

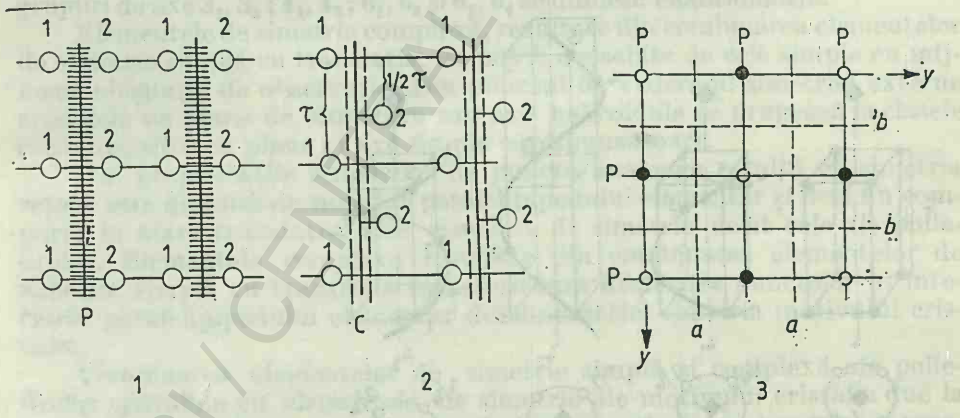
Totalitatea elementelor de simetrie ale unui cristal alcătuiesc formula sa de simetrie. Cristalele care au aceeași formulă de simetrie fac parte dintr-o clasă de simetrie.

Structura reticulară va prezenta aceleași elemente de simetrie ca și poliedrele cristaline, multiplicate însă în serii paralele infinite. Spre exemplu, fiecare nod precum și centrul, centrele fețelor și mijloacele laturilor celulei elementare sînt centre de simetrie ale celulei elementare. Alături de acestea structura reticulară mai posedă elementele de simetrie rezultate prin combinarea translației cu reflexia (plane de alunecare) respectiv cu rotația (axe helicoidale sau helicogire).

Suprapunerea punctelor identice în raport cu un plan de simetrie cu alunecare se face prin combinarea operației de reflexie cu o mișcare de translație, a cărei componentă este egală cu jumătatea parametrului șirului reticular din direcția alunecării.

Notînd cu a_0, b_0, c_0 valorile absolute ale parametrilor celulei elementare se pot deosebi: planuri a, b, c cu componenta de translație $a_0/2$, $b_0/2$, $c_0/2$; planuri n cu componentele $(a_0+b_0)/2$, $(b_0+c_0)/2$, $(a_0+c_0)/2$, $(a_0+b_0+c_0)/2$ și planuri d avînd componentele $(a_0+b_0)/4$, $(b_0+c_0)/4$, $(a_0+c_0)/4$, $(a_0+b_0+c_0)/4$. Planele n și d se întîlnesc numai în cazul sistemelor tetragonal sau cubic.

O axă elicoidală impune efectuarea simultană a unei rotații în jurul acestei axe și a unei translații în direcția axei, pe o anumită distanță, ce se numește „componenta de translație". Mărimea acestei componente nu

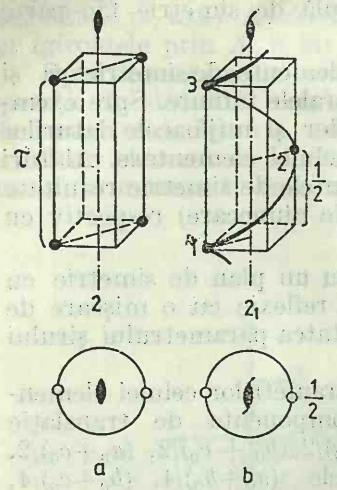


II.20. Plane de simetrie a structurii reticulare: 1) Plan simplu; 2) Plan de alunecare; 3) Plan de simetrie simple și cu alunecare; (a, b) la NaCl fața (100).

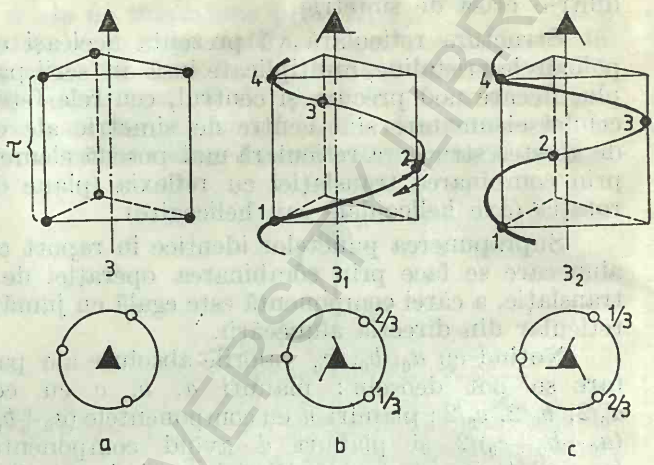
poate fi decît un multiplu de $\frac{1}{n}$ din perioada șirului reticular paralel cu axa de rotație (τ), n fiind ordinul axei. Pentru notarea axelor helicoidale se folosește simbolul n_p, unde n = ordinul axei și $p.\frac{1}{n}\tau$ = componenta de translație iar $p = 1, 2, 3, \ldots (n-1)$.

Avem deci următoarele axe helicoidale : $2_1, 3_1, 3_2 ; 4_1, 4_2, 4_3 ; 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$.

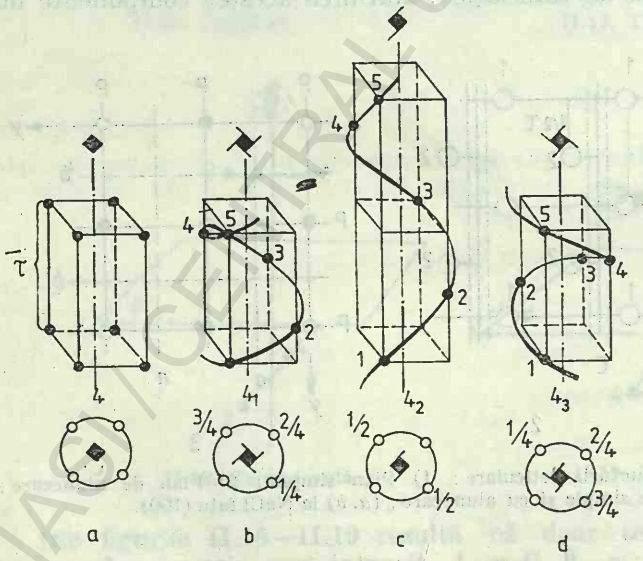
Figurile II.21—II.24 prezintă axele de simetrie ale structurii reticulare (axe simple și helicoidale).



II.21. Axe binare ale structurii reticulare.

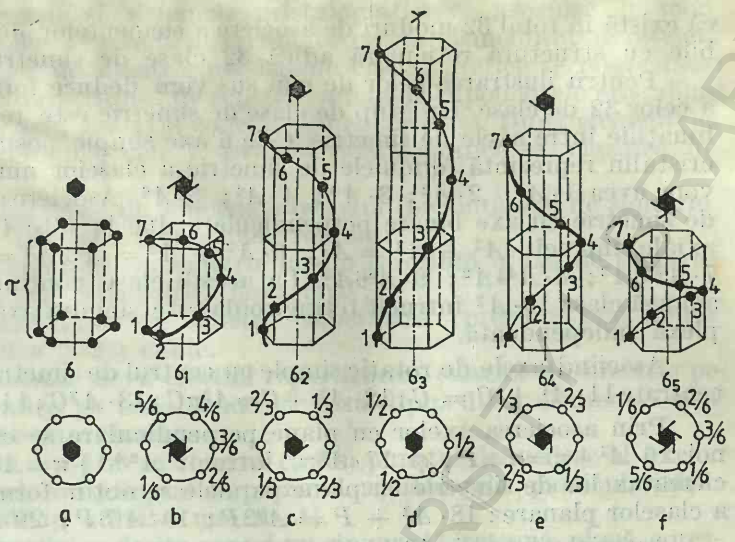


II.22. Axe ternare ale structurii reticulare.



II.23. Axe cuaternare ale structurii reticulare.

Din figurile II.21—II.24 se poate observa că axele 2_1, 4_2 și 6_3 aduc un punct în aceeași poziție indiferent de sensul rotației. Aceste axe se numesc neutre. Spre deosebire de axele neutre, la axele cu $n/p \neq 2$ poziția punctului diferă după sensul de rotație (drept sau stîng), pentru fiecare grup n_p corespunzînd o axă dextrogiră și una levogiră. Deci pentru o valoare a com-



II.24. Axe senare ale structurii reticulare

ponentei de translație diferită de jumătatea parametrului șirului reticular din direcția axei, fiecărei componente îi corespund 2 axe helicoidale de aceeași simetrie, diferențiate între ele prin sensul rotației.

Introducerea sensului de rotație nu amplifică posibilitățile de așezare simetrică a punctelor analoage, întrucît se observă că axele dextrogire n_p aduc un punct exact în aceeași poziție ca și axele levogire n_{n-p}. Aceste grupuri de axe $3_1, 3_2$; $4_1, 4_3$; $6_1, 6_5$ și $6_2, 6_4$ se numesc enantiomorfe.

Elementele de simetrie complexă, rezultate din combinarea elementelor de simetrie simplă cu translația, nu pot fi deosebite de cele simple cu mijloace obișnuite de observație. Din punctul de vedere al simetriei externe cristalele cu plane de alunecare sau axe helicoidale se grupează la clasele cristalografice cu plane și axe simple corespunzătoare.

Din proprietățile sistemelor de puncte analoage rezultă că simetria rețelei este descrisă de simetria paralelipipedului elementar și deci nu comportă în afara translației alte elemente de simetrie decît cele ale poliedrelor. Elementele complexe rezultate din combinarea elementelor de simetrie simplă cu translația caracterizează dispoziția punctelor în interiorul paralelipipedului elementar definind astfel simetria motivului cristalin.

Combinarea elementelor de simetrie simplă și complexă ale poliedrelor cristaline cu elementele de simetrie ale motivului cristalin duc la grupe de elemente de simetrie distribuite în spațiu în mod regular și repetate în serii paralele nelimitate ca număr numite grupe spațiale.

Combinațiile posibile între elementele de simetrie. Clase de simetrie și grupe spațiale.

Întrucît modul de asociere a elementelor de simetrie este determinat de reguli precise, iar axele de simetrie posibile la un poliedru cristalin pot avea ordinul egal cu 1, 2, 3, 4, 6 apare evident că numărul claselor de simetrie caracteristice poliedrelor cristaline este limitat. Se poate demonstra

că există în total 32 moduri de asociere a elementelor de simetrie compatibile cu structura reticulară adică 32 clase de simetrie.

Pentru ilustrarea celor de mai sus vom deduce formulele de simetrie a celor 32 de clase. Un grup de clase de simetrie este reprezentat de combinațiile între axele de simetrie. Cele 6 axe simple posibile la un poliedru cristalin reprezintă formulele de simetrie a claselor numite ciclice, adică vom avea $1 \cdot A^1$; $2 \cdot A^2$; $3 \cdot A^3$; $4 \cdot A^4$; $5 \cdot A^6$. Asocierea acestor elemente de simetrie cu axe binare perpendiculare duc la alte 4 clase noi numite axiale întrucît $A^1 + A^2 = A^2$; $6 \cdot A^2 + A^2 = A^2 2A^2 = 3A^2$; și analog $7 \cdot A^3\, 3A^2$; $8 \cdot A^4 4A^2$; $9 \cdot A^6 6A^2$. La aceste clase conținînd numai axe se adaugă clasa $10 \cdot A^2$ întrucît tetragiroida este singura axă de simetrie complexă independentă.

Asociind axele de rotație simple cu centrul de simetrie se obțin clasele centrate $11 \cdot A^1 + C = C$; $12 \cdot A^2 + C = A^2 \pi C$; $13 \cdot A^3 C$; $14 \cdot A^4 \pi C$; $15 \cdot A^6 \pi C$.

Prin asocierea axelor cu plane perpendiculare se obțin doar 2 clase noi $16 \cdot A^1 + \pi = \pi = P$; și $17 \cdot A^2 \pi$ întrucît $A^{2,4,6} + \pi = A^{2,4,6} \pi C$. Prin asocierea axelor de simetrie cu plane paralele se obțin formulele de simetrie a claselor planare: $18 \cdot A^2 + P = A^2 2P$; $19 \cdot A^3 3P$; $20 \cdot A^4 4P$; $21 A^6 \cdot 6P$.

Asocierea tetragiroidei cu o axă binară sau cu un plan paralel determină apariția și a celuilalt element de simetrie deci $22 \cdot A_4^2 + A^2 \equiv A_4^2 + P = A_4^2 2A^2\, 2P$.

Asocierea unei axe de simetrie cu axe binare perpendiculare și plane paralele sau perpendiculare duce la apariția claselor planaxiale. Se obțin astfel: $23 \cdot A^2 + A^2 + P$ (sau $A^2 + \pi$) $= 3A^2\, 3PC$, $24 \cdot A^3 3A^2 3PC$, $25 \cdot A^3 3A^2 3P\pi$, $26 \cdot A^4 4A^2 4P\pi C$, $27 \cdot A^6 6A^2 6P\pi C$.

Clasele de mai sus conțin o singură axă de simetrie principală. Se poate demonstra că între axele de simetrie principale a poliedrelor cristaline există o singură posibilitate de grupare a unor axe de simetrie principale și anume $4A^3$. Această grupare nu apare însă independentă ci numai alături de axe binare sau cuaternare. Cea mai simplă combinație este cea corespunzătoare formulei de simetrie $28 \cdot 3A^2 4A^3$.

Asocierea acestui grup numit tetraedric (T) cu axe binare, plane perpendiculare sau paralele celor 3 axe binare, singure ($T + A^2$; $T + P$; $T + \pi$) sau împreună ($T + A^2 + P$) duce la formulele: $29 \cdot 3A^4 4A^3 6A^2$ (grup octaedric — O) $30 \cdot 3A_4^2\, 4A^3\, 6P$, $31 \cdot 3A^2 4A^3 3\pi C$, $32 \cdot 3A^4 4A^3 6A^2 6P 3\pi C$.

Cele 32 de clase de simetrie reprezintă toate tipurile de simetrii posibile ale poliedrelor cristaline și ale structurii reticulare. Ele includ, după cum s-a arătat, grupele spațiale adică formulele de simetrie ale motivului cristalin. Asocierea între elementele de simetrie caracteristice poliedrelor cu cele specifice motivului cristalin se face după regulile deja cunoscute. Deducerea matematică a combinațiilor posibile de elemente de simetrie compatibile cu structura reticulară efectuată de Fedorov, Schoenfliess și Bralow a dus la 230 de formule corespunzînd la 230 grupe spațiale. Formula de simetrie a grupului spațial nu este o formulă amplificată față de cea a clasei de simetrie corespunzătoare, ci o variantă a acesteia în care se precizează rolul jucat în rețea de elementul de simetrie, identificat, geometric.

Astfel clasei de simetrie A^6 (corespunzînd unei rețele hexagonale cu un singur tip de celulă elementară) îi corespund 6 grupe spațiale, după cum axa de simetrie este o hexagiră simplă sau o hexahelicogiră cu componenta de translație 1/6, 2/6, 3/6, 4/6, 5/6.

Clasele de simetrie și sistemele cristalografice se asociază în mod firesc întrucît ambele se referă în esență la celula elementară a rețelei. Repartizarea claselor de simetrie pe sisteme cristalografice se poate face după mai multe criterii (ritmul de repetare a fețelor la poliedrele cristaline aparținînd unui sistem, simetria zonelor principale etc.). După elementele de simetrie caracteristice, cele 7 sisteme cristalografice se clasifică în 3 grupe:

sisteme cristalografice de simetrie inferioară (prezintă axe de simetrie cu $n = 1$ sau 2): triclinic, monoclinic, rombic;

sisteme cristalografice de simetrie medie (prezintă o axă de simetrie cu $n > 2$); trigonal, tetragonal, hexagonal;

sisteme cristalografice de simetrie superioară (prezintă mai multe axe de simetrie cu $n > 2$); cubic.

În cele ce urmează se va efectua repartizarea claselor de simetrie pe sisteme cristalografice pe baza simetriei paralelipipedului elementar și a rețelei plane corespunzătoare.

Din figurile II.8 și II.9 se observă că din punctul de vedere al axelor de rotație, sistemele cristalografice prezintă următoarele particularități:

Sistemul triclinic admite numai A_1^1.

Sistemul monoclinic admite numai un singur A^2 (rețeaua plană corespunzătoare nu admite A^2).

Sistemul rombic admite una sau mai multe axe A^2.

Sistemul ronboedric admite o axă A^3.

Sistemul tetragonal admite o axă A^4 sau o axă A^2.

Sistemul hexagonal admite o axă A^6.

Sistemul cubic admite $4A^3$.

Stabilirea cu mai multă siguranță a legăturii dintre o anumită clasă și un sistem cristalografic se poate realiza urmărind și distribuția planelor de simetrie. Se observă astfel:

Sistemul triclinic nu admite plane de simetrie.

Sistemul monoclinic admite un singur plan de simetrie.

Sistemul rombic admite unul sau mai multe plane de simetrie.

Sistemele cu o axă principală admit un plan principal și/sau n plane de simetrie.

Sistemul cubic admite mai multe plane principale de simetrie.

Analizînd rețeaua plană hexagonală se observă că pe baza considerațiilor de mai sus nu se poate realiza o separare univocă a claselor cu A^3 de cele cu A^6, întrucît rețeaua plană admite fie o infinitate de axe de ordinul 3 perpendiculare pe centrele triunghiurilor echilaterale, fie o infinitate de axe de ordinul A^6 perpendiculare pe centrele hexagoanelor regulate. Din aceste motive unii autori admit un sistem hexagonal lărgit cuprinzînd toate cele 12 clase cu A^3 și A^6, pe cînd alții admit un sistem trigonal sau romboedric conținînd clasele romboedrice (rețeaua romboedrică și axe A^3 respectiv A^2), sistemului hexagonal atribuindu-se clasele cu A^6 și A_i^6.

Din aceleași motive pentru sistemul romboedric (trigonal) se folosește alături de relațiile axiale și unghiulare proprii și grupul de relații caracteristice sistemului hexagonal.

Tabelul II.4 cuprinde clasele de simetrie și grupele spațiale repartizate pe sisteme cristalografice după criteriile de mai sus.

Alături de notarea claselor pe baza formulei de simetrie se folosesc în prezent încă două sisteme de notații: Schoenfliess și internațională.

În sistemul Schoenfliess se notează cu C_n clasele de simetrie cu o singură axă A^n. Astfel C_1 este simbolul pentru clasa cu A^1, C_2 pentru clasa cu A^2 ca singurul element de simetrie și analog C_3, C_4 și C_6.

Cu C_i se notează clasa cu un centru de simetrie ca singurul element, cu C_s clasa P, cu C_{3i} clasa A_6^3, cu S_4 clasa A_4^2. (S derivă de la *Spiegel* = = oglindă în limba germană).

Cu C_{nh} se notează clasele rezultate prin combinarea axelor simple cu un plan perpendicular (h — de la *horizontal*) pe direcția lor. De exemplu $C_2h = A^2\pi C$, $C_{3h} = A^3\pi$ etc.

Prin combinarea axelor simple de simetrie cu plane (verticale) ce conțin axele rezultă clasele C_{nv}. Astfel: $C_{2v} = A^2 2P$; $C_{3v} = A^3 3P$ etc.

Clasele rezultate prin combinarea axelor simple de simetrie cu axe A^2 perpendiculare pe direcția lor sînt notate după Schoenflies cu D_n. De exemplu: $D_2 = 3A^2$; $D_3 = A^3 3A^2$; $D_4 = A^4 4A^2$.

Dacă la aceste clase se adaugă plane P (diagonale între axele secundare) rezultă clasele notate cu D_{nd}. $D_{2d} = A_4^2 2A^2 2P$; $D_{3d} = A_6^3 3A^2 3PC$.

Clasele D_{nh}: $D_{2h} = 3A^2 3PC$; $D_{3h} = A^3 3A^2 3P$; $D_{4h} = A^4 4A^2 P\pi C$; $D_{6h} = A^6 6A^2 6P\pi C$.

În cadrul sistemului cubic se folosește T (de la tetradedru) pentru clasa $3A^2 4A^3$ și O (de la octaedru) pentru clasa $3A^4 4A^3 6A^2$. Restul claselor vor fi T_h clasa $3A^2 4A^3 3\pi C$, T_d clasa $3A_4^2 4A^3 6P$, iar O_h clasa $3A^4 4A^3 6A^2 6P 3\pi C$.

Notația internațională (1936) pentru cele 32 de clase de simetrie folosește formule de simetrie parțial simplificate, utilizînd simbolurile corespunzătoare elementelor de simetrie. Formula de simetrie simplificată conține doar elementele de simetrie necesare deducerii univoce a formulei de simetrie complete.

Pentru grupele spațiale se folosește notația Schoenfliess și notația internațională (mai răspîndită). În notația internațională grupa spațială este reprezentată prin simbolul rețelei Bravais (P, C, I sau F) urmat de simbolurile clasei de simetrie la care s-au înlocuit — dacă este cazul — elementele de simetrie geometrică cu elemente de simetrie reticulară.

De exemplu: P_{nma} simbolizează o rețea de tip P, clasa *mmm* în care 2 plane simple m sînt înlocuite prin planele de alunecare n și a.

Cele 32 de clase de simetrie, respectiv 230 grupe spațiale nu cuprind toate aplicațiile teoriei simetriei în studiul corpurilor solide.

Nodurile rețelei sînt ocupate în substanțele cristaline de particule de dimensiuni finite (atomi, ioni, molecule) avînd o formă și deci o simetrie proprie. Această simetrie uneori poate să fie identică cu cea a rețelei cristaline, în cazul general este însă diferită.

Simetria particulelor nodale comportă aceleași operații și elemente de simetrie ca și poliedrele cristaline cu deosebirea că nu există nici o limitare principială a ordinului axelor de simetrie. În consecință pot exista particule nodale avînd axe de ordinul 5, 7, 8 etc. (spre exemplu ferocenul $Fe(C_5H_5)_2$) și de asemenea particule care să prezinte cea de a treia asociere posibilă între axe principale de simetrie (pe lîngă grupurile T și O amintite) $6A^5 10A^3 15A^2$ (grup icosaedric I — întîlnit spre exemplu la ionul complex $[B_{12}H_{12}]^{2-}$). Oricare ar fi însă simetria particulelor nodale, cristalele respectiv rețelele lor vor avea una din formulele de simetrie cuprinse în tabelul II.4.

Clase de simetrie şi grupe spaţiale

Nr. clasei	Sistem cristalografic	Clasa de simetrie		Formula de simetrie	Grup spaţial
		Schoenfliess	Internaţională		
1	2	3	4	5	6
1	Triclinic	C_1	1	A^1	$P1$
2		C_i	$\bar{1}$	C	$P\bar{1}$
3	Monoclinic	C_2	2	A^2	$P2$ $P2_1$ $C2$
4		C_s	m	P	Pm Pc Cm Cc
5		C_{2h}	$2/m$	$A^2\pi C$	$P2/m$ $P2_1/m$ $C2/m$ $P2/c$ $P2_1/c$ $C2/c$
6	Rombic	D_2	222	$3A^2$	$P222$ $P222_1$ $P2_12_12$ $P2_12_12_1$ $C222_1$ $C222$ $F222$ $I222$ $I2_12_12_1$
7		C_{2v}	$mm2$	A^22P	Pmm Pmc Pcc Pma Pca Pnc Pmn Pba Pna Pnn Cmm Cmc Ccc Amm Abm Aba Ama Fmm Fdd Imm Iba Ima

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(continuare)

1	2	3	4	5	6
8	Rombic	D_{2h}	mmm	$3A^2 3PC$	$Pmmm$ $Pnnn$ $Pccm$ $Pban$ $Pmma$ $Pnna$ $Pmna$ $Pcca$ $Pbam$ $Pccn$ $Pbcm$ $Pnnm$ $Pmmn$ $Pbcn$ $Pbca$ $Pnma$ $Cmcn$ $Cmca$ $Cmmm$ $Cccm$ $Cmma$ $Ccca$ $Fmmm$ $Fddd$ $Immm$ $Ibam$ $Ibca$ $Imma$
9	Tetragonal	C_4	4	A^4	$P4$ $P4_1$ $P4_2$ $P4_3$ $I4$ $I4_1$
10		S_4	$\bar{4}$	A_4^2	$P\bar{4}$ $I\bar{4}$
11		C_4	$4/m$	$A^2\pi C$	$P4/m$ $P4_2/m$ $P4/n$ $P4_2/n$ $I4/m$ $I4_1/a$
12		D_4	422	$A^4 4A^2$	$P4_2$ $P42_1$ $P4_12$ $P4_12_1$ $P4_22$ $P4_22_1$ $P4_32$ $P4_32_1$ $I4_2$ $I4_12$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(continuare)

1	2	3	4	5	6
13	Tetragonal	C_{4v}	$4mm$	A^24P	$P4mm$ $P4bm$ $P4cm$ $P4nm$ $P4cc$ $P4nc$ $P4mc$ $P4bc$ $I4mm$ $I4cm$ $I4md$ $I4cd$
14		D_{2d}	$\bar{4}2m$	A^22A^22P	$P\bar{4}2m$ $P\bar{4}2c$ $P\bar{4}2_1m$ $P\bar{4}2_1c$ $P\bar{4}m2$ $P\bar{4}c2$ $P\bar{4}b2$ $P\bar{4}n2$ $I\bar{4}m2$ $I\bar{4}c2$ $I\bar{4}2m$ $I\bar{4}2d$
15		D_4h	$4/mmm$	$A^24A^24P\pi C$	$P4/mmm$ $P4/mcc$ $P4/nbm$ $P4/nnc$ $P4/mbm$ $P4/nmc$ $P4/nmm$ $P4/ncc$ $P4_2/mmc$ $P4_2mcm$ $P4_2nbc$ $P4_2/nnm$ $P4_2/mbc$ $P4_2/mnm$ $P4_2/nmc$ $P4_2/ncm$ $I4/mmm$ $I4/mcm$ $I4/amd$ $I4/acd$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(continuare)

1	2	3	4	5	6
16	Trigonal	C_3	3	A^3	$P3$ $P3_1$ $P3_2$ $R3$
17		C_{3i}	$\bar{3}$	A^3C	$P\bar{3}$ $R\bar{3}$
18		D_3	32	A^33A^2	$P32$ $P32$ $P3_112$ $P3_112$ $P3_212$ $P3_212$ $R32$
19		C_{3v}	$3m$	A^33P	$P3m$ $P3m$ $P3c$ $P3c$ $R3m$ $R3c$
20		D_{3d}	$\bar{3}m$	$A^3_63A^23Pc$	$P\bar{3}1m$ $P\bar{3}1c$ $P\bar{3}m1$ $P\bar{3}c1$ $R\bar{3}m$ $R\bar{3}c$
21	Hexagonal	C_6	6	A^6	$P6$ $P6_1$ $P6_2$ $P6_3$ $P6_4$ $P6_5$
22		C_{3h}	$\bar{6}$	$A^3\pi$	$P\bar{6}$
23		C_{6h}	$6/m$	$A^6\pi C$	$P6/m$ $P6_3/m$
24		D_6	622	A^66A^2	$P622$ $P6_122$ $P6_222$ $P6_322$ $P6_422$ $P6_522$
25		C_{6v}	$6mm$	A^66P	$P6mm$ $P6cc$ $P6cm$ $P6mc$
26		D_{3h}	$\bar{6}m2$	$A^3\pi 3A^23P$	$P\bar{6}m2$ $P\bar{6}c2$ $P\bar{6}2m$ $P\bar{6}2c$
27		D_{6h}	$6/mmm$	$A^66A^26P\pi C$	$P6/mmm$ $P6/mcc$ $P6_3/mcm$ $P6_3/mmc$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(continuare)

1	2	3	4	5	6
28	Cubic	T	23	$3A^2 4A^3$	$P23$ $F23$ $I23$ $P2_13$ $I2_13$
29		T_h	$m3$	$3A^2 4A^3 3\pi C$	$Pm3$ $Pn3$ $Fm3$ $Fd3$ $Im3$ $Pa3$ $Ia3$
30		O	432	$3A^4 4A^3 6A^2$	$P432$ $P4_232$ $F432$ $F4_132$ $I432$ $P4_332$ $P4_132$ $I4_132$
31		T_d	$\bar{4}3m$	$3A_4^2 4A^3 6P$	$P\bar{4}3m$ $F\bar{4}3m$ $I\bar{4}3m$ $P\bar{4}3n$ $F\bar{4}3c$ $I\bar{4}3d$
32		O_h	$m3m$	$3A^4 4A^3 6A^2$ $6P3\pi C$	$Pm3m$ $Pn3n$ $Pm3n$ $Pn3m$ $Fm3m$ $Fm3c$ $Fd3m$ $Fd3c$ $Im3m$ $Ia3d$

În mod curent clasificarea particulelor nodale după simetria lor se face în grupuri de simetrie care se notează după Schoenfliess:

— grupuri de simetrie ciclică — C — care prezintă o singură axă de ordinul n;

— grupuri de simetrie diedrică — D — care prezintă o axă de simetrie de ordinul n și n axe binare perpendiculare pe această axă;

— grupuri de simetrie tetraedrică — T caracterizate prin asocierea a 4 axe de ordinul 3 cu 3 axe binare sau 3 tetragiroide;

— grupuri de simetrie octaedrică — O — caracterizate prin asocierea a 4 axe ternare cu 3 axe cuaternare;

— grupuri de simetrie icosaedrică — I — având 6 axe de ordinul 5 și 10 axe de ordinul 3 și 15 de ordinul 2;

— grupuri de simetrie sferică — K — caracterizate prin rotații de unghi arbitrar în jurul oricăror direcții care trec printr-un punct comun fix.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Grupurile K au o simetrie infinită, adică ele prezintă un număr infinit de axe de ordin infinit. Aceste grupuri caracterizează simetria ionilor simpli și a atomilor liberi. Axe de simetrie de ordin infinit pot fi întîlnite și la grupurile C și D. Aceste axe corespund cu axa moleculelor liniare, nesimetrice în raport cu centrul $(X-M-Y,\ X-Y)-C$ sau simetrice $(X-M-X,\ X-X)-D$.

Desigur, nu este necesar să se ia în considerare neapărat simetria reală a particulelor nodale poliatomice ci structura cristalină poate fi considerată ca rezultată în urma întrepătrunderii unui număr de rețele Bravais egal cu numărul speciilor de particule din constituția compusului respectiv. În multe situații o asemenea tratare ar complica înțelegerea alcătuirii rețelelor cristaline și, de asemenea, ar masca anumite regularități simple deductibile din cunoașterea formulei chimice și a simetriei particulelor ce pot avea o existență de sine stătătoare în nodurile rețelei.

Aplicațiile teoriei simetriei în studiul structurii cristaline și al proprietăților rețelelor au putut fi extinse prin introducerea relativ recentă a unei noi operații (Subnikov 1944, 1951) — antisimetria.

Prin antisimetrie se înțelege corelarea unor elemente cristalografice (fețe, direcții, puncte) cu o proprietate avînd aceeași valoare absolută pentru toate elementele echivalente, caracterizată, însă, printr-un semn pozitiv pentru unele dintre elementele echivalente și printr-un semn negativ pentru altele.

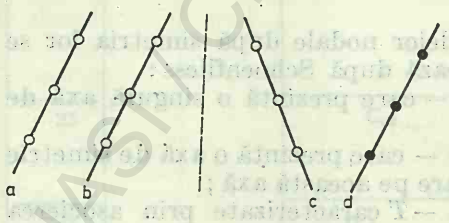
Operațiile de antisimetrie (antitranslație, antirotație, antioglindire etc.) transpun elementul într-o poziție simetric echivalentă și modifică simultan semnul.

Cele două semne (+ și —) se reprezintă de obicei prin „culorile" *alb* și *negru* aplicate elementelor (de exemplu punctelor) respective.

Două elemente egale între ele dar avînd culori diferite vor fi denumite *antiegale*. Luînd în considerare antisimetria, egalitatea a două figuri se va putea realiza în 4 moduri: egal (fig. II.25 a, b), simetric egal (fig. II.25 b, c), antiegal (fig. II.25 b, d) și antisimetric egal (fig. II.25 c.d).

Grupurile de simetrie care conțin elemente de antisimetrie se numesc și grupuri „alb-negru".

Antirotația prezintă un caz particular important, rotația cu 360° urmată de schimbarea culorii adică antiidentitatea. Acele grupuri care permit doar această antioperație se numesc neutre sau cenușii.



II.25. Șiruri reticulare egale (a, b); simetric egale (b, c); antiegale (b, d); antisimetric egale (c, d).

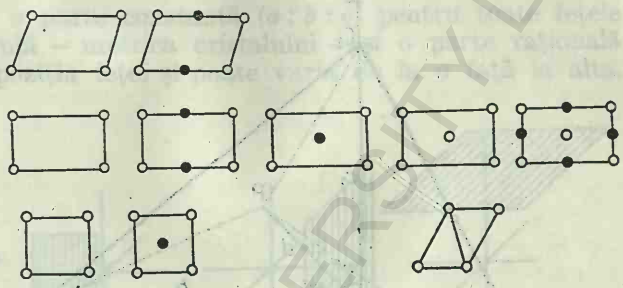
Aplicarea relațiilor de antisimetrie multiplică grupele de simetrii deja cunoscute, cu altele noi, dechizînd perspectiva unei generalizări a categoriei de simetrie în studiul fenomenelor materiale.

Spre exemplu, în fig. II.26 sînt prezentate celule „bicolore" ale rețelelor plane alături de cele monocolore (vezi și fig. II.8). Rețelele plane vor avea evident și celule cenușii.

În mod analog numărul rețelelor Bravais va crește de la 14 la 50 (14 monocolore, 14 neutre, 22 bicolore), a claselor de simetrie de la 32 la 122 iar a grupelor spațiale de la 230 la 1651.

Există desigur posibilitatea de extindere a noțiunii de antisimetrie prin mărirea numărului de culori de referință (simetrie n-coloră) respectiv a grupului de semne atribuit unui element.

Printre cele mai importante aplicații ale antisimetriei în studiul corpurilor solide amintim analiza structurilor magnetice ordonate.



II.26. Rețele „alb-negru" — plane

II.3. Forme cristalografice

Sistemele cristalografice, clasele de simetrie și grupele spațiale reprezintă categorii generale care includ și permit clasificarea mulțimii speciilor cristaline naturale și sintetice

Aceeași formulă de simetrie poate să corespundă pentru poliedre diferite, caracterizate prin fețe de formă diferită, al căror număr și de asemenea unghiul pe care îl închid variază de la un poliedru la altul.

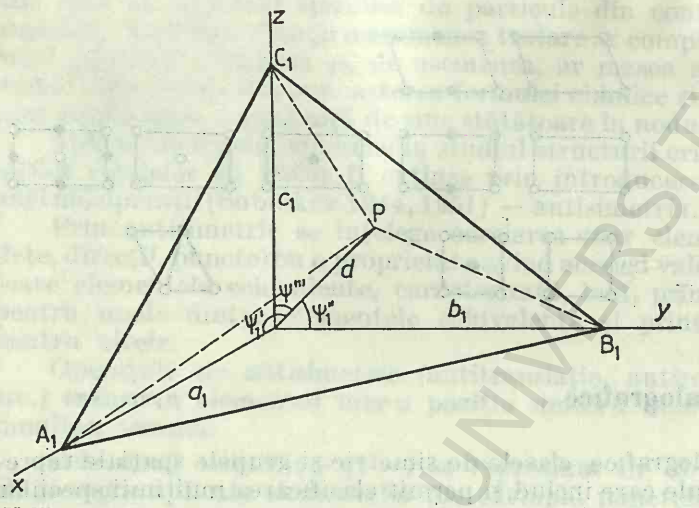
Totalitatea fețelor posibile ale unui cristal, determinate de formula sa de simetrie, alcătuiesc forme cristalografice.

Formele cristalografice pot fi simple sau compuse. Formele simple sînt alcătuite din fețe echivalente, adică toată forma poate fi obținută dintr-o singură față prin multiplicarea ei de către elementele de simetrie. Formele cristalografice compuse sau combinațiile sînt alcătuite din mai multe forme cristalografice simple. O formă compusă este alcătuită din atîtea forme simple cîte tipuri de fețe prezintă, adică fețele unei forme simple pe o combinație sînt identice între ele.

Poziția reciprocă a fețelor unui poliedru cristalin este în concordanță cu cele două legi ale cristalografiei, amintite la începutul acestui capitol. Aceste legi sînt o consecință logică a structurii reticulare a substanței cristalizate.

S-a arătat astfel că fețele cristalului corespund unor plane de obicei de mare densitate reticulară, iar muchiile—la șiruri reticulare dense. Cum un anumit plan sau șir are o poziție fixă în rețea rezultă că și unghiurile dintre ele sînt constante. În mod analog orice plan reticular (deci față posibilă a cristalului) întîlnește o direcție oarecare într-un nod a cărui poziție față de o origine se exprimă printr-un multiplu întreg al parametrului șirului paralel cu direcția aleasă. Poziția relativă a 2 plane față de o direcție se va exprima deci prin poziția relativă a 2 noduri, adică prin raportul a 2 numere raționale.

Cu ajutorul legii raţionalităţii se poate defini cu uşurinţă poziţia relativă a diferitelor feţe ale unui cristal. Pentru aceasta se alege un sistem de axe de coordonate definit prin direcţiile a trei muchii neparalele ale cristalului adică prin unghiurile α, β, şi γ dintre ele. În raport cu sistemul de coordonate ales, poziţia unei feţe este determinată dacă se cunoaşte: ecuaţia planului care cuprinde faţa, valoarea şi semnul parametrilor (respectiv indicilor) după cele trei axe sau poziţia normalei la faţa respectivă dusă din originea sistemului de coordonate. Cosinusurile unghiurilor dintre normală şi axă se numesc cosinusuri directoare ale feţei.



II.27. Definirea poziţiei unei feţe prin cosinusuri directoare.

În determinările curente nu interesează atît valorile absolute ale parametrilor, cît raporturile lor. Pentru a calcula raportul dintre parametrii unei feţe oarecare în funcţie de cosinusurile directoare, să presupunem un sistem de axe coordonate X, Y, Z şi o faţă ABC care taie cele trei axe la distanţa $\overline{OA} = a$, $\overline{OB} = b$, $\overline{OC} = c$ (fig. II.27), pe care o vom considera ca faţă parametrală.

Fie $\overline{OP}$ normala la planul ABC, care face cu sistemul de referinţă unghiurile POX, POY respectiv POZ, denumite unghiuri directoare.

Din figura rezultă

$$\frac{\overline{OP}}{a} = \cos POX$$

$$\frac{\overline{OP}}{b} = \cos POY$$

$$\frac{\overline{OP}}{c} = \cos POZ$$

adică:

$$a : b : c = \frac{1}{\cos POX} : \frac{1}{\cos POY} : \frac{1}{\cos POZ}$$

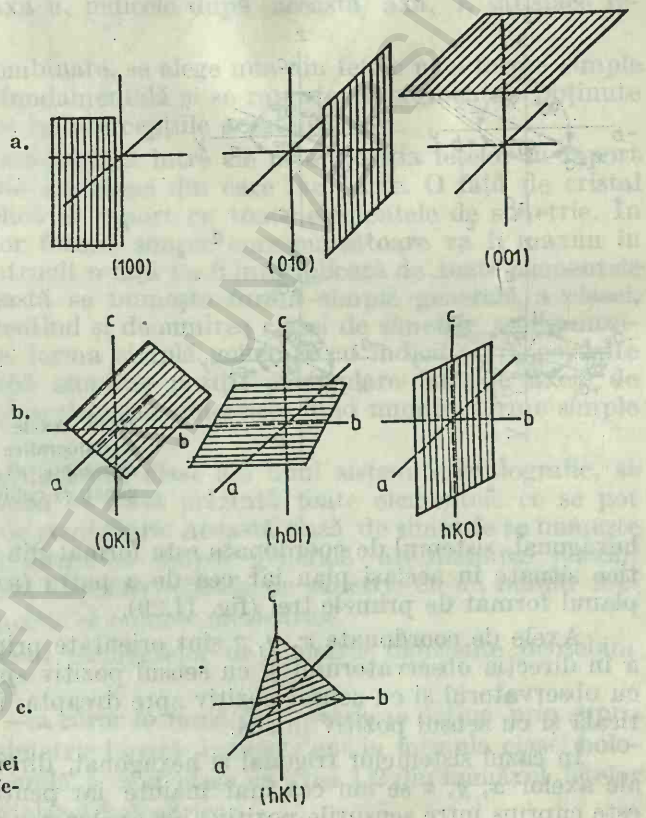
Aceste raporturi între parametrii feţei fundamentale constituie relaţia axială a cristalului.

Din legea constanței unghiurilor rezultă că unghiurile directoare sînt constante deci și relația axială e constantă. În consecință $a : b : c$ reprezintă pentru o anumită substanță cristalină o constantă cristalografică.

Dacă considerăm o altă față cu parametrii ma, nb, pc, în mod analog avem :

$$ma : nb : pc = \frac{a}{h} : \frac{b}{k} : \frac{c}{l} = \frac{1}{\cos POX} : \frac{1}{\cos POY} : \frac{1}{\cos POZ}$$

În această relație apare o parte constantă ($a : b : c$) pentru toate fețele care e irațională de regulă — metrica cristalului — și o parte rațională (h, k, l) care determină poziția feței și poate varia de la o față la alta.



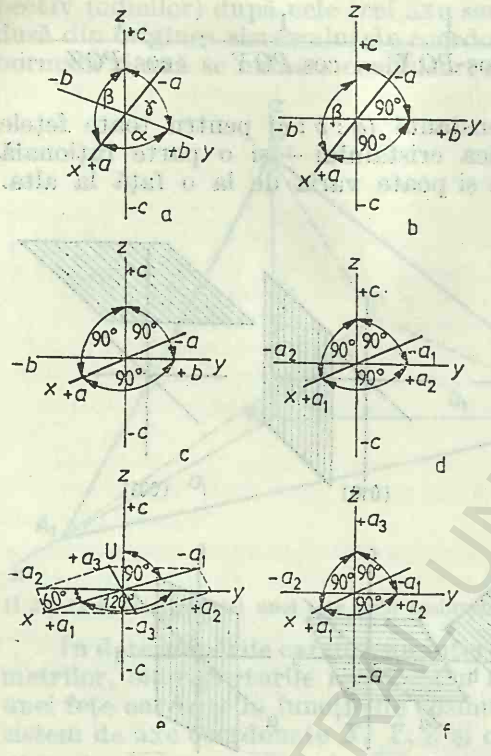
II.28. Poziţiile posibile ale unei feţe în raport cu axele de referinţă.

Pentru a exprima poziția feței se pot folosi atît coeficienții numerici m, n, p ai parametrilor cît și indicii h, k, l. Adoptînd notația prin indici, simbolul unei fețe (deci și a unui plan reticular) se va scrie sub formă (hkl).

În stabilirea indicilor vom ține cont că există în total 7 posibilități diferite de așezare a unei fețe în raport cu axele de referință :

— fața este paralelă cu 2 axe și taie cea de a treia (fig. II.28 a);
— fața este paralelă cu o axă și taie celelalte două (fig. II.28 b);
— fața taie toate cele trei axe (fig. II.28 c).

Sistemul de coordonate folosit în cristalografie este alcătuit din 3 axe cu relaţiile axiale şi unghiulare cuprinse în tabelul II.1. Întrucît triunghiurile echilaterale şi hexagonul regulat prezintă în planul figurii 3 direcţii echivalente între ele, distanţate la 120° în cazul sistemelor trigonal şi



II.29. Axele de coordonate ale sistemelor cristalografice: *a*) triclinic, *b*) monoclinic, *c*) rombic, *d*) pătratic, *e*) trigonal şi hexagonal, *f*) cubic.

hexagonal, sistemul de coordonate este format din 4 axe, din care 3 identice situate în acelaşi plan iar cea de a patra (axa *c*) perpendiculară pe planul format de primele trei (fig. II.29).

Axele de coordonate x, y, z sînt orientate prin convenţie, astfel: axa x în direcţia observatorului şi cu sensul pozitiv spre acesta, axa y paralel cu observatorul şi cu sensul pozitiv spre dreapta, iar axa z în direcţie verticală şi cu sensul pozitiv în sus.

În cazul sistemelor trigonal şi hexagonal, direcţia şi sensurile pozitive ale axelor x, y, z se iau cea mai înainte iar pentru axa u sensul negativ este cuprins între sensurile pozitive ale axelor x şi y.

Determinarea univocă a indicilor diferitelor feţe este posibilă doar în cazul cînd sistemul de coordonate are o orientare identică în toţi poliedrii cristalini pe care îi defineşte. Această orientare fixă este oferită de elementele de simetrie ale poliedrilor. Astfel:

1. În sistemul cubic axele cristalografice coincid cu cele 3 axe A^4 iar în absenţa acestora cu cele $3A^2$.

2. În sistemele trigonal, tetragonal, hexagonal, axa principală de simetrie se ia în coincidenţă cu axa cristalografică c, iar restul axelor ($a=b$) într-un plan perpendicular şi coincid cu axele A^2 (dacă acestea există).

3. În sistemul rombic axele cristalografice se iau în coincidenţă cu axele A^2.

Pentru cele 4 sisteme prezentate la punctele 2 şi 3 în cazul unor forme hemimorfe alegerea axelor se face în modul indicat mai sus, imaginîndu-ne că există şi jumătatea inferioară.

4. În sistemul monoclinic axa cristalografică b se ia în coincidenţă cu axa A^2 şi în absenţa acesteia perpendicular pe planul de simetrie. Celelalte două axe se iau în planul de simetrie (în absenţa acestuia într-un plan perpendicular pe axa b) paralel cu 2 muchii mai dezvoltate.

5. În sistemul triclinic axele cristalografice se aleg după 3 direcţii paralele cu 3 muchii mai dezvoltate.

În sistemul de referinţă cu 4 axe, nu este necesar să se aprecieze indicii în raport cu cele 3 axe orizontale, întrucît ţinînd cont de sensul stabilit prin convenţie pentru axa u, indicele după această axă, i, satisface relaţia : $h + i + k = 0$.

În cazul formelor combinate, se alege una din feţele unei forme simple mai dezvoltate ca faţă fundamentală şi se raportează segmentele obţinute pe calea descrisă mai sus la intercepţiile acestei feţe.

Formele simple se diferenţiază între ele prin poziţia feţelor în raport cu elementele de simetrie ale clasei din care fac parte. O faţă de cristal poate avea o poziţie oblică în raport cu toate elementele de simetrie. În acest caz numărul feţelor formei simple corespunzătoare va fi maxim în cadrul unei clase date, întrucît o faţă va fi multiplicată de toate elementele de simetrie. Forma această se numeşte forma simplă generală a clasei, denumirea formei reprezentînd şi denumirea clasei de simetrie corespunzătoare. Spre deosebire de forma simplă generală cu indicii (hkl), celelalte forme dintr-o clasă ocupă anumite poziţii particulare faţă de axele de simetrie (perpendiculare, paralele sau simetrice) fiind numite forme simple particulare.

Comparînd între ele diferitele clase ale unui sistem cristalografic, se observă că în fiecare sistem o clasă prezintă toate elementele ce se pot asocia conform regulilor de combinare. Această clasă de simetrie se numeşte clasă holoedrică, întrucît forma sa simplă generală are numărul maxim de feţe posibile în sistemul respectiv. Clasele de simetrie cu un număr mai redus de elemente de simetrie se numesc meriedrice.

După numărul şi felul elementelor de simetrie deficiente deosebim trei ordine de meriedrii :

— clase hemiedrice — a căror formulă de simetrie se obţine prin suprimarea unui element de simetrie binară independent în formula clasei holoedrice. Forma simplă generală a noii clase va avea 1/2 din numărul feţelor formei simple generale a clasei holoedrice ;

— clase tetratoedrice — a căror formulă de simetrie se obţine prin suprimarea a 2 elemente de simetrie binară independente în formula clasei holoedrice. Forma simplă generală a noii clase va avea 1/4 din numărul feţelor formei simple generale a clasei holoedrice ;

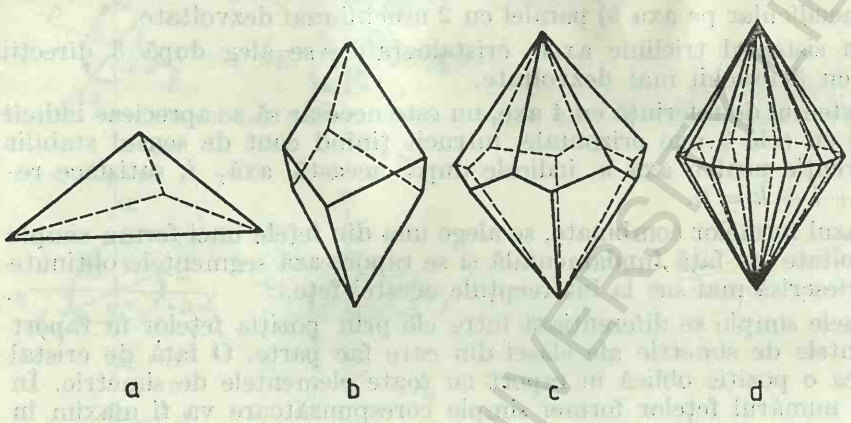
— clase ogdoedrice — a căror formulă de simetrie se obţine prin suprimarea a 3 elemente de simetrie binară independente în formula clasei holoedrice. Forma simplă generală a noii clase va avea 1/8 din numărul feţelor formei simple generale a clasei holoedrice.

Cele trei ordine de meriedrii sînt exemplificate în fig. II.30.

De fapt toate clasele meriedrice pot fi considerate ca hemiedrii, fie a unei holoedrii, fie a unei alte hemiedrii sau chiar a unei tetratoedrii.

După natura elementelor de simetrie binară care se menţin în formula clasei meriedrice deosebim :

— hemiedrie holoaxă — cînd clasele respective posedă numai axe de simetrie ;



II.30. Ordine de meriedrii : *a*) ogdoedrie — piramidă trigonală ; *b*) tetratoedrie — trapezoedru trigonal ; *c*) hemiedrie — trapezoedru hexagonal ; *d*) holoedrie — bipiramidă dihexagonală.

— antihemiedrie sau hemiedrie antimorfă — cînd clasele de simetrie posedă numai axe polare şi plane de simetrie paralele cu aceste axe. (Prin axă polară se înţelege o axă de simetrie ce uneşte 2 elemente geometrice neechivalente ale poliedrului cristalin). Majoritatea formelor antihemiedrice sînt hemimorfe, adică reprezintă jumătăţi ale unor forme holoedrice ;

— parahemiedrice sau hemiedrie paramorfă — cînd clasele de simetrie posedă un plan principal de simetrie şi centru de simetrie.

Ţinînd cont de faptul că o faţă cristalografică poate avea în total 7 poziţii în raport cu axele cristalografice (vezi fig. II.28) rezultă că pe o combinaţie (deci pentru o anumită formulă de simetrie) se pot întîlni pentru sistemele cu axe neechivalente ($a \neq b \neq c$), cel mult 7 tipuri de forme simple. În cazul singoniilor medii şi superioare identitatea unor axe ($a = b$ sau $a = b = c$) face ca poziţiile ($h00$) ($k00$) respectiv ($h00$), ($k00$), ($l00$) şi de asemenea ($h0l$), ($0kl$) respectiv ($h0l$), ($0kl$) ($hk0$) să devină echivalente. Numărul formelor simple posibile pentru o combinaţie rămîne însă tot 7 întrucît egalitatea axelor face ca să se deosebească între ele poziţiile de indici egali, faţă de cele cu indici diferiţi ($hhl \neq hkl$).

Formele cristalografice simple se clasifică în forme închise respectiv deschise după cum delimitează sau nu prin feţele proprii un spaţiu dat.

Formele simple deschise sînt următoarele :

Pedion — o faţă de cristal, care nu este multiplicată de nici un element de simetrie.

Pinacoid — 2 feţe echivalente simetrice iîn raport cu un centru.

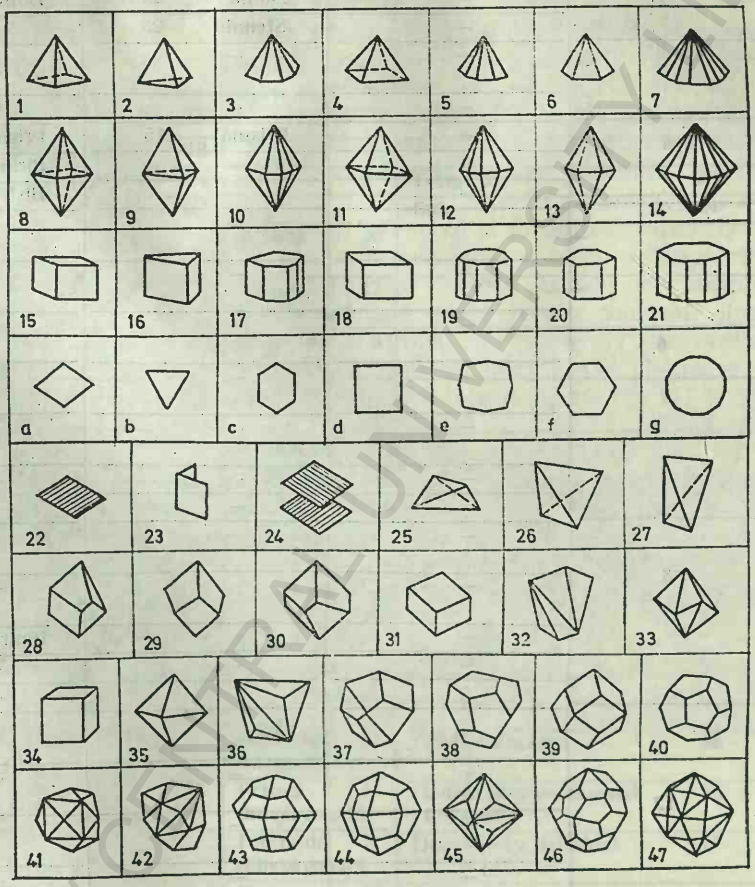
Sfenoid — 2 feţe simetrice în raport cu o digiră şi înclinate faţă de aceasta.

Domă — 2 fețe simetrice în raport cu un plan de simetrie și înclinate față de acesta.

Prismă — 3 sau mai multe fețe echivalente care se întretaie după muchii paralele.

Piramidă — 3 sau mai multe fețe echivalente simetrice în raport cu o axă de simetrie și înclinate față de aceasta.

Formele simple deschise și formele simple închise (bisfenoizi, bipiramide, cub etc.) sînt prezentate în fig. II.31 și tabelul II.5.



II.31. Forme cristalografice simple, închise și deschise. (Denumirea formelor corespunzătoare numărului de ordine este dată în tabelul II.5; *a*—*g*—secțiuni perpendiculare pe axa *c* cristalografică pentru formele 1—27).

Stabilirea corectă a indicilor este deosebit de importantă pentru identificarea formelor simple. Spre exemplu, în sistemul cubic în fiecare clasă avem cel puțin 2 forme cu același număr de fețe care sînt înclinate egal în raport cu 2 axe și diferit față de a 3-a. Diferențierea se bazează pe aprecierea mărimii relative a celei de a 3-a intercepții față de cele 2 egale. Dacă ea este mai mică avem indici de forma (112) iar dacă este mai mare (221).

Pentru identificarea formelor simple pe o combinație, nu este necesar să se stabilească indicii fiecărei fețe ci este suficient să se analizeze fețele

Tabelul

Formele cristalografice simple,
(Numerele din dreptul denumirii formei corespund

Nr. feţelor	Triclinic	Monoclinic	Rombic
1	Pedion 22	Pedion 22	Pedion 22a
	Pinacoid 24	Pinacoid 24	Pinacoid 24a
2	—	Domă 23	Domă 23
	—	Sfenoid 23	—
3	—	—	—
	—	—	—
4	—	Prismă 15	Prismă 15
	—	—	Piramidă 1
	—	—	Bisfenoid 25
6	—	—	—
	—	—	—
	—	—	—
	—	—	—
	—	—	—
	—	—	—
	—	—	—
8	—	—	—
	—	—	Bipiramidă 8
	—	—	—
	—	—	—
12	—	—	—
	—	—	—
	—	—	—
	—	—	—
	—	—	—
16	—	—	—
	—	—	—
24	—	—	—
	—	—	—
	—	—	—
	—	—	—
	—	—	—
	—	—	—
48	—	—	—

II.5

deschise și închise.

numărului de pe fig. II.31)

Trigonal	Patratic	Hexagonal	Cubic
Pedion 22(*b*,*c*)	Pedion 22(*d*, *e*)	Pedion 22(*f*,*g*)	—
Pinacoid 24(*b*,*c*)	Pinacoid 24(*d*, *e*)	Pinacoid 24(*f*,*g*)	—
—	—	—	—
—	—	—	—
Prismă 16	—	Prismă 16 trigonală	—
Piramidă 2	—	—	—
—	Prismă 18	—	—
—	Piramidă 4	—	Tetraedru 26
—	Bisfenoid 27	—	Cub 34
Prismă 20 hexagonală	—	Prismă 20	—
Prismă 17 ditrigonală	—	Prismă 17 ditrigonală	—
Piramidă 6 hexagonală	—	Piramidă 6	—
Piramidă 3 ditrigonală	—	—	—
Bipiramidă 9	—	Bipiramidă 9 trigonală	—
Romboedru 31	—	—	—
Trapezoedru 28	—	—	
—	Prismă 19 ditetragonală	—	
—	Piramidă 5 ditetragonală	—	—
—	Bipiramidă 11	—	Octaedru 35
—	Trapezoedru 29	—	—
—	Scalenoedru 32	—	—
Scalenoedru 33 ditrigonal	—	Bipiramidă 10 ditrigonală	Triakistetraedru 36
Prismă 21 dihexagonală	—	Prismă 21 dihexagonală	Dodecaedru pentagonal tetraedric 38
—	—	Piramidă 7 dihexagonală	Dodecaedru deltoidal 37
Bipiramidă 13 hexagonală	—	Bipiramidă 13	Dodecaedru romboidal 39
—	—	Trapezoedru 30	Dodecaedru pentagonal 40
—	Bipiramidă 12 ditetragoală	—	—
—	—	Bipiramidă 14 dihexagonală	Icositetraedru pentagonal 46
—	—	—	Icositetraedru 44
—	—	—	Triakisoctaedru 45
—	—	—	Diakisdodecaedru 45
—	—	—	Tetrakishexaedru 41
—	—	—	Hexakistetraedru 42
—	—	—	Hexakisoctaedru 47

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

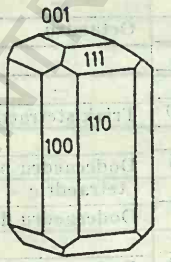
ce apar într-un octant. Se alege întotdeauna octantul pozitiv, iar dacă în același octant apar mai multe fețe de același fel, fața care este mai apropiată de axa cristalografică *a*. Indicii acestei fețe sînt reprezentativi pentru întreaga formă simplă întrucît printr-o simplă permutare și schimbarea corespunzătoare a semnului indicilor se obțin indicii tuturor fețelor. Pentru a indica reprezentarea unei forme simple prin indici se folosesc acolade în loc de parantezele simple folosite la notarea fețelor. Exemple: {111} octaedru, (111) — fața de octaedru din octantul pozitiv; {110} dodecaedru romboidal, (110) — fața de dodecaedru romboidal din octantul pozitiv.

După cum se vede din tabelul II.5, formele simple sînt definite alături de formula de simetrie și indici, prin numărul fețelor. Majoritatea formelor simple pot apărea pe o combinație de mai multe ori, păstrînd sau nu forma grupului indicilor feței reprezentative (dar păstrînd constante numărul fețelor și formula de simetrie).

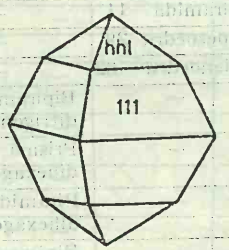
Orientarea diferită a formelor simple de același fel în raport cu axele cristalografice (ceea ce echivalează cu indici diferiți ai feței reprezentative) se indică prin poziția, ordinul sau specia formei simple. Astfel toate formele simple deschise pot fi după poziția lor anterioare, posterioare, laterale, transversale, verticale, longitudinale, bazale, oblice, superioare și inferioare iar prismele, piramidele, bipiramidele și romboedrii de ordinul (specia) I, II și III (în sistemul monoclinic forma simplă generală este o prismă de ordinul IV).

Pentru exemplificare, în fig. II.32 este prezentat un cristal de vezuvian (sistemul tetragonal) care prezintă o combinație alcătuită din 4 forme simple: pinacoid {001}, bipiramidă {111} și 2 prisme {110} — ordinul I și {100} — ordinul II.

Multiplicarea numărului de forme simple cu păstrarea orientării în raport cu axele cristalografice se poate realiza pe mai multe căi.



II.32. Vesuvian.



II.33. Combinație formată din două bipiramide (ord. I).

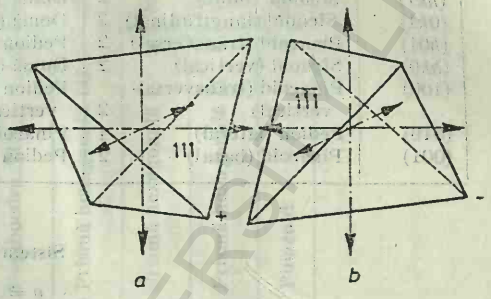
Cea mai simplă modalitate constă în alăturarea (suprapunerea) a două sau mai multe forme simple cu păstrarea înclinării relative față de axe (de exemplu $h_1h_1l_1$ și $h_2h_2l_2$) cum este ilustrat în fig. II.33.

O altă modalitate este oferită de relațiile dintre formele holoedrice și meriedrice.

O formă holoedrică are întotdeauna atîtea fețe cîte combinații sînt posibile între indicii feței reprezentative cu schimbarea corespunzătoare a semnelor (+ și —). Spre exemplu, în sistemul cubic pentru fața reprezentativă cu indicii {111} corespunde o formă holoedrică cu 8 fețe — octaedrul — întrucît sînt posibile combinațiile (111), ($\bar{1}$11), (1$\bar{1}$1), (11$\bar{1}$), ($\bar{1}\bar{1}$1),

$(\bar{1}1\bar{1})$, $(1\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$. Forma hemiedrică corespunzătoare — tetraedrul (deci fața reprezentativă păstrează grupul de indici {111}) va avea 4 fețe, deci va utiliza doar 4 grupuri de indici. Rezultă astfel două forme simple corelate cu același număr de fețe, aceleași formulă de simetrie și același fel de indici — tetraedrul pozitiv și negativ (fig. II.34).

Formele corelate superpozabile (ca în fig. II.34) se numesc pozitive și negative. În raport cu o formă holoedrică ele provin prin hemiedrie antimorfă și paramorfă.



II.34. Tetraedru: *a*) pozitiv; *b*) negativ.

Formele corelate nesuperpozabile se numesc enantiomorfe drepte și stîngi. Ele provin din formele holoedrice prin hemiedrie holoaxă.

În general 2 forme corelate sînt simetrice între ele prin acele elemente de simetrie care au fost suprimate în formula clasei holoedrice pentru a obține formula hemiedrică corespunzătoare (spre exemplu formele enantiomorfe sînt superpozabile prin oglindire).

În tabelul II.6 sînt prezentate formele simple ce apar în fiecare clasă de simetrie grupate pe sisteme cristalografice. Sînt indicați indicii fețelor reprezentative, ordinul (poziția) și numărul fețelor fiecărei forme simple.

Tabelul II.6 prezintă 125 de posibilități de apariție a formelor cristalografice simple pe combinații. Numărul total al combinațiilor posibile pe poliedrii cristalini este amplificat de către formele corelate.

Luînd în considerare poziția geometrică a celor 47 forme simple (fig. II.31) în raport cu axele cristalografice, sub toate aspectele, rezultă un număr de 193 varietăți cristalografice deosebite după poziție, simetrie și semnul indicilor feței reprezentative.

Tabelul II.6.1.

Sistemul triclinic

$a \neq b \neq c$

$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$

Clasa / Indicii	A^1		C	
(hkl)	Pedion (oblic)		Pinacoid (oblic)	2
$(0kl)$	Pedion (longitudinal)	1	Pinacoid (longitudinal)	2
$(h0l)$	Pedion (transversal)	1	Pinacoid (transversal)	2
$(hk0)$	Pedion (vertical)	1	Pinacoid (vertical)	2
$(\bar{1}00)$	Pedion (transversal-vertical)	1	Pinacoid (transversal-vertical)	2
(010)	Pedion (lateral)	1	Pinacoid (lateral)	2
(001)	Pedion (bazal)	1	Pinacoid (bazal)	2

Tabelul II.6.2.

Sistem monoclinic

$a \neq b \neq c$

$\alpha = \gamma = 90° \beta \neq 90°$

Clasa / Indicii	A^2		P		A^2PC	
(*hk*1)	Sfenoid (oblic)	2	Domă (oblic)	2	Prismă ord. IV.	4
(0*k*1)	Sfenoid (longitudinal)	2	Domă (longitudinal)	2	Prisma ord. I.	4
(*h*01)	Pinacoid (transversal)	2	Pedion (transversal)	1	Prismă ord. II	4
(*hk*0)	Sfenoid (vertical)	2	Domă (vertical)	2	Prismă ord. III	4
(100)	Pinacoid (transversal-vertical)	2	Pedion (transversal) vertical)	1	Pinacoid (transversal-vertical)	2
(010)	Pedion (lateral)	1	Pinacoid (lateral)	2	Pinacoid (lateral)	2
(001)	Pinacoid (bazal)	2	Pedion (bazal)	1	Pinacoid (bazal)	2

Tabelul II.6.3.

Sistem rombic

$a \neq b \neq c$

$\alpha = \beta = \gamma = 90°$

Clasa / Indicii	$3A^2$		A^22P		$3A^23PC$	
(*hk*1)	Bisfenoid	4	Piramidă	4	Bipiramidă	8
(0*k*1)	Prismă I	4	Domă (longitudinal)	2	Prismă I	4
(*h*01)	Prismă II	4	Domă (transversal)	2	Prismă II	4
(*hk*0)	Prismă III	4	Prismă III	4	Prismă III	4
(100)	Pinacoid (transversal)	2	Pinacoid (transversal)	2	Pinacoid (transversal)	2
(010)	Pinacoid (lateral)	2	Pinacoid (lateral)	2	Pinacoid (lateral)	2
(001)	Pinacoid (bazal)	2	Pedion (bazal)	1	Pinacoid (bazal)	2

II.4. Corespondența între habitusul și structura cristalelor

Observațiile experimentale asupra unui număr mare de cristale sintetice sau naturale au arătat că dintre cele 7 forme simple posibile pentru fiecare clasă de simetrie, unele apar cu o frecvență mai mare, iar fețele respective sînt mai dezvoltate în comparație cu a celorlalte forme simple prezente pe o combinație. Se observă astfel o ierarhie a formelor simple după importanța lor morfologică care se exprimă în habitusul cristalelor reale.

Prin habitus se înțelege forma de ansamblu a unui cristal determinată de dezvoltarea relativă a diferitelor forme simple. Pentru exemplificare, în fig. II.35 se prezintă 3 habitusuri diferite a unei forme compuse din cub {100} și octaedru {111}.

Pentru a explica modul în care structura internă condiționează morfologia cristalelor reale — deci combinația de forme simple prezente pe poliedrul cristalin și habitusul acestuia — Kleber [1] folosește relația între densitatea reticulară și indicii fețelor formei simple.

Din cap. II.1 a rezultat că o față este cu atît mai importantă cu cît este mai dens populată de particule nodale. După cum s-a arătat, densitatea reticulară a unei fețe L este direct proporțională cu echidistanța

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul II.4

Sistemul trigonal

$a_1 = a_2 = a_3 \neq c \quad \gamma = 120°\,(60°)\ \alpha = 90°$

Clasa / Indici i	A^3	$A^3 3A^2$	$A^3 3P$	$A^3 C$	$A^3 3A^2 3PC$
$(hk\bar{i}l)$	Piramidă trigonală III 3	Trapezoedru trigonal 6	Piramidă ditrigonală 6	Romboedru III 6	Scalenoedru ditrigonal 12
$(h0\bar{h}l)$	Piramidă trigonală I 3	Romboedru I 6	Piramidă trigonală I 3	Romboedru I 6	Romboedru I 6
$(hh\bar{2}hl)$	Piramidă trigonală II 3	Bipiramidă trigonală II 6	Piramidă hexagonală II 6	Romboedru II 6	Bipiramidă hexagonală 12
$(hk\bar{i}0)$	Prismă trigonală III 3	Prismă ditrigonală 6	Prismă ditrigonală 6	Prismă hexagonală III 6	Prismă dihexagonală 12
$(10\bar{1}0)$	Prismă trigonală I 3	Prismă hexagonală I 6	Prismă trigonală I 3	Prismă hexagonală I 6	Prismă hexagonală I 6
$(11\bar{2}0)$	Prismă trigonală II 3	Prismă trigonală II 3	Prismă hexagonală II 6	Prismă hexagonală II 6	Prismă hexagonală II 6
(0001)	Pedion 1	Pinacoid 2	Pedion 1	Pinacoid 2	Pinacoid 2

Tabelul II.6.5

Sistemul tetragonal

$a = b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90°$

Clasa / Indicii	A^4	A^44A^2	$A^4\pi C$	A^44P	$A^44A^24P\pi C$	A_4^2	$A_4^22A^22P$
(*hkl*)	Piramidă patratică III 4	Trapezoedru patratic 8	Bipiramidă patratică III 8	Piramidă ditetragonală 8	Bipiramidă tetragonală 16	Bisfenoid patratic III 4	Scalenoedru patratic 8
(111)	Piramidă patratică I 4	Bipiramidă patratică I 8	Bipiramidă patratică I 8	Piramidă patratică I 4	Bipiramidă patratică I 8	Bisfenoid patratic I 4	Bisfenoid patratic I 4
(101)	Piramidă patratică II 4	Bipiramidă patratică II 8	Bipiramidă patratică II 8	Piramidă patratică II 4	Bipiramidă patratică II 8	Bisfenoid patratic II 4	Bipiramidă patratică II 8
(*hk*0)	Prismă patratică III 4	Prismă ditetragonală 8	Prismă patratică III 4	Prisma ditetragonală 8	Prismă ditetragonală 8	Prismă patratică III 4	Prismă ditetragonală 8
(110)	Prismă patratică I 4	Prismă patratică I 4	Prismă patratică I 4	Prismă patratică I 4	Prismă patratică I 4	Prismă patratică I 4	Prismă patratică I 4
(100)	Prismă patratică II 4	Prismă patratică II 4	Prismă patratică II 4	Prismă patratică II 4	Prismă patratică II 4	Prismă patratică II 4	Prismă patratică II 4
(001)	Pedion 1	Pinacoid 2	Pinacoid 2	Pedion 1	Pinacoid 2	Pinacoid 2	Pinacoid 2

BCU IAȘI CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul II.6.6.

Sistemul hexagonal

$a_1 = a_2 = a_3 \neq c \quad \gamma = 120° (60°) \quad \alpha = 90°$

Clasa / Indicii	A^6	$A^6 6A^2$	$A^6 \pi C$	$A^6 6P$	$A^6 6A^2 6P \pi C$	$A^3 \pi$	$A^3 3A^2 3P \pi$
$(hk\bar{i}l)$	Piramidă hexagonală III 6	Trapezoedru hexagonal 12	Bipiramidă hexagonală III 12	Piramidă dihexagonală 12	Bipiramidă dihexagonală 24	Bipiramidă ditrigonală III 6	Bipiramidă ditrigonală 12
$(h0\bar{h}l)$	Piramidă hexagonală I 6	Bipiramidă hexagonală I 12	Bipiramidă hexagonală I 12	Piramidă hexagonală I 6	Bipiramidă hexagonală I 12	Bipiramidă trigonală I 6	Bipiramidă hexagonală I 12
$(hh2\bar{h}l)$	Piramidă hexagonală II 6	Bipiramidă hexagonală II 12	Bipiramidă hexagonală II 12	Piramidă hexagonală II 6	Bipiramidă hexagonală II 12	Bipiramidă trigonală II 6	Bipiramidă trigonală II 6
$(hk\bar{i}0)$	Prismă hexagonală III 6	Prismă dihexagonală 12	Prismă hexagonală III 6	Prismă dihexagonală 12	Prismă dihexagonală 12	Prismă ditrigonală 6	Prismă ditrigonală 6
$(10\bar{1}0)$	Prismă hexagonală I 6	Prismă hexagonală I 6	Prismă hexagonală I 6	Prismă hexagonală I 6	Prismă hexagonală I 6	Prismă trigonală I 3	Prismă hexagonală I 6
$(11\bar{2}0)$	Prismă hexagonală II 6	Prismă hexagonală II 6	Prismă hexagonală II 6	Prismă hexagonală II 6	Prismă hexagonală II 6	Prismă trigonală II 3	Prismă trigonală II 3
(0001)	Pedion 1	Pinacoid 2	Pinacoid 2	Pedion 1	Pinacoid 2	Pinacoid 2	Pinacoid 2

Tabelul II.6.7.

Sistemul cubic

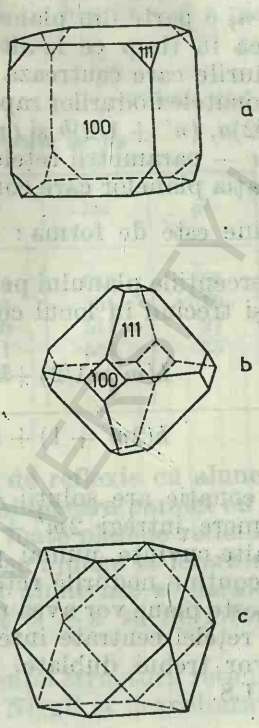
$a = b = c \; \alpha = \beta = \gamma = 90°$

Clasa / Indicii	$3A^24A^3$	$3A^24A^33\pi C$	$3A_4^24A^36P$	$3A^44A^36A^2$	$3A^44A^36A^26P3\pi C$
(123)	Dodecaedru pentagonal tetraedric 12	Diakisdodecaedru 24	Hexakistetraedru 24	Ikositetraedru pentagonal (plagiedru) 24	Hexakisoctaedru 48
(221)	Dodecaedru deltoidal 12	Triakisoctaedru 24	Dodecaedru deltoidal 12	Triakisoctaedru 24	Triakisoctaedru 24
(211)	Triakistetraedru 12	Deltoidikositetraedru 24	Triakistetraedru 12	Deltoidikositetraedru 24	Deltoidikositetraedru (leucitoedru) 24
(111)	Tetraedru 4	Octaedru 8	Tetraedru 4	Octaedru 8	Octaedru 8
(120)	Dodecaedru pentagonal 12	Dodecaedru pentagonal 12	Tetrakishexaedru 24	Tetrakishexaedru 24	Tetrakishexaedru 24
(110)	Dodecaedru romboidal 12	Dodecaedru romboidal 12	Dodecaedru romboidal 12	Dodecaedru romboidal 12	Dodecaedru romboidal 12
(100)	Cub 6	Cub 6	Cub 6	Cub 6	Cub (hexaedru) 6

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(d_{hkl}) familiei de rețele plane din care face parte fața considerată, adică $L = \text{const}\ (\times d_{hkl})$.

Această relație exprimă de fapt dependența densității reticulare de indicii planelor, întrucît d_{hkl} este determinat de parametrii celulei elemen-



II.35. Habitusuri diferite pentru combinația: cub (100) cu octaedru (111): *a*) Habitus cubic; *b*) Habitus octaedric; *c*) Habitus cub-octaedric.

tare, unghiurile dintre axele acestuia și indicii planului. Utilizînd relația din tabelul II.1 pentru sistemul cubic obținem:

$$d_{(hkl)} = \frac{a}{(h^2+k^2+l^2)^{1/2}} = \frac{a}{g}$$

Din cele două relații rezultă că densitatea reticulară este invers proporțională cu mărimea $g = (h^2+k^2+l^2)^{1/2}$. Calculîndu-se valorile g pentru diferite valori ale indicilor h, k, l se obțin rezultatele cuprinse în tabelul II.7.

Tabelul II.7

Valorile g^2 pentru rețeaua cubică de tip P

hkl	g^2	*hkl*	g^2	*hkl*	g^2
100	1	211	6	321	14
110	2	310	10	410	17
111	3	311	11	322	17
210	5	320	13	411	18

BCU IAȘI / CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

Succesiunea formelor simple în ordinea descrescătoare a densității reticulare, deci și a importanței morfologice prezentată în tabelul II.7 este valabilă doar pentru rețeaua cubică simplă.

În cazul rețelei cubice centrate intern (I), după cum se observă din fig. II.9 *n*, o parte din planele reticulare (de exemplu (100)) își păstrează densitatea în timp ce la altele, densitatea reticulară se dublează (110).

Nodurile care centrează rețeaua primitivă formează o rețea parțială cu coordonatele nodurilor raportate la originea rețelei de referință de forma $(m' + 1/2)a$, $(n' + 1/2)b$ și $(p' + 1/2)c$ (unde m', $n'p'$, sînt numere întregi iar a, b, c — parametrii rețelei).

Ecuația planelor care conțin un nod de coordonate x, y, z și care trec prin origine este de forma : $\frac{x}{ma} + \frac{y}{nb} + \frac{z}{pc} = 0$, în care ma, nb, pc reprezintă intercepțiile planului pe axele de coordonate. Înlocuind coordonatele nodului și trecînd în locul coeficienților planului indicii (hkl) se obține :

$$h(m' \times 1/2) + k(n' + 1/2) + l(p' + 1/2) = 0 \quad \text{sau}$$

$$h(2m' + 1) + k\,(2n' + 1) + l\,(2p' + 1) = 0$$

Această ecuație are soluții doar cînd $h + k + l = 2u$, întrucît m', n', p' fiind numere întregi $2m' + 1$, $2n' + 1$, $2p' + 1$ sînt numere impare.

Cu alte cuvinte, numai planele la care suma indicilor este un număr par vor conține nodurile rețelei parțiale care centrează rețeaua de referință. Aceste plane vor avea o densitate reticulară dublă. Din acest motiv, în cazul rețelei centrate intern toate tripletele pentru care $h + k + l$ este impar, vor trebui dublate. Valorile obținute astfel sînt prezentate în tabelul II.8.

Tabelul II.8.

Valorile g^2 pentru rețeaua cubică centrată intern.

hkl	g^2	*hkl*	g^2	*hkl*	g^2
200	4	211	6	321	14
110	2	442	36	411	18
222	12	310	10	332	22
420	20	622	44	431	26
		640	52		

În rețeaua tip I, ierarhia formelor simple este deci : (110), (100), (211), (310), (111) etc., spre deosebire de ierarhia rețelelor tip P : (100), (110), (111), (210) etc. Întru totul analog pentru rețeaua tip F se obțin condițiile $h + k = 2u$, $k + l = 2v$, $h + l = 2w$, adică trebuie dublați toți indicii hkl care constau din cifre pare și impare (de exemplu 100 sau 211). Se obține astfel ierarhia formelor redată în tabelul II.9.

Ierarhia formelor pentru rețeaua tip F va fi deci : (111), (100), (110), (311), (331), (210) etc.

Dar nu numai tipul celulei elementare de translație influențează densitatea planelor reticulare, ci și elementele de simetrie ale motivului cristalin (axe helicoidale și plane de alunecare).

Dacă considerăm de exemplu o helicodigiră alături de o axă binară simplă, vom observa că echidistanța planelor reticulare perpendiculare pe axă este înjumătățită în cazul helicogirei (fig. II.21). Din acest motiv importanța morfologică a feței, care este perpendiculară pe axa helicoidală, este redusă. Astfel în cazul cuarțului (grup spațial $P3_13$, $P3_22$) axele helicoidale paralele cu axa cristalografică c explică apariția foarte rară a pinacoidului bazal (0001).

Tabelul II.9

Valorile g^2 pentru rețeaua cubică de tip ∓

hkl	g^2	*hkl*	g^2	*hkl*	g^2
200	4	412	24	642	56
220	8	442	36	331	19
111	3	620	40	511	27
420	20	311	11	531	35
		640	52		

O influență asemănătoare au planele de reflexie cu alunecare. Dacă avem de exemplu un plan de reflexie cu alunecare paralel cu (001), cu o componentă de translație $a_0/2$, atunci la toate planele reticulare $hk0$, cu h impar, indicii trebuie dublați, pentru a se ajunge la ierarhia corectă a fețelor. În cazul unui plan de reflexie cu alunecare n, paralel cu (001), indicii $hk0$ trebuie modificați astfel, încît $h + k$ să fie întotdeauna un număr par.

O altă modalitate de elucidare a influenței structurii reticulare asupra morfologiei cristalului a fost propusă de Niggli și dezvoltată ulterior de Hartman și Perdok.

Niggli compară șirurile reticulare și zonele de fețe definite de aceste șiruri.

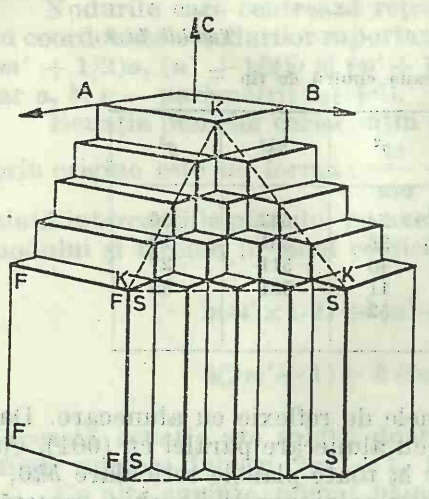
Prin zonă cristalografică se înțelege un grup de fețe cu muchiile paralele. Zona este definită prin axa de zonă care reprezintă direcția paralelă cu fețele din zonă. Notînd axa de zonă prin indici $[uvw]$, condiția ca o față (hkl) să facă parte din zonă este $hu + kv + lw = 0$.

Zonele principale ale cristalului sînt determinate de fețele importante. Cum fețelor importante le corespund plane cu densitate reticulară mare, rezultă că axa zonelor principale va fi caracterizată prin șiruri reticulare dense (densitatea unui șir reticular este dată de reciproca parametrului șirului). Cu alte cuvinte acele fețe posibile ale cristalului vor avea o importanță morfologică deosebită, care fac parte din zone a căror axă coincide structural cu șiruri reticulare importante. Totodată Niggli a subliniat luarea în considerare a legăturilor chimice între particulele nodale pentru a obține concluzii utile.

Hartman și Perdok [37] rezolvă problema morfologiei cristalului plecînd de la considerații asupra legăturilor chimice în cristal. Ei consideră că morfologia cristalului va fi determinată de acele legături intense care formează un lanț neîntrerupt în rețeaua cristalului. Aceste lanțuri vor fi evident periodice datorită periodicității rețelei în ansamblu. Suma vecto-

rială a legăturilor dintr-un lanț se numește vector periodic de legătură a lanțului (*Periodic Bond Chain Vector*), respectiv vector P.B.C.

Observații morfologice numeroase au arătat că fețele și zonele mai dezvoltate sînt paralele cu vectorii P.B.C. ai structurii. Această corelație permite clasificarea fețelor, respectiv a planelor reticulare după importanța lor morfologică, deosebindu-se (fig. II.36):

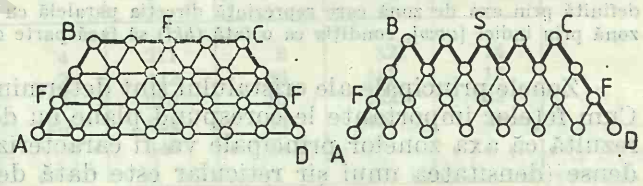


II.36. Vectori P.B.C. și clase de fețe.

a) Fețe *F*, paralele cu cel puțin 2 vectori P.B.C. Aceste fețe formează întotdeauna formele morfologice principale ale cristalului. (Spre exemplu (100) la sare gemă, (100) și (111) la fluorină.)

b) Fețe *S*, paralele cu un singur vector P.B.C., cu importanță morfologică intermediară. (Spre exemplu (110) la sare gemă și la fluorină.)

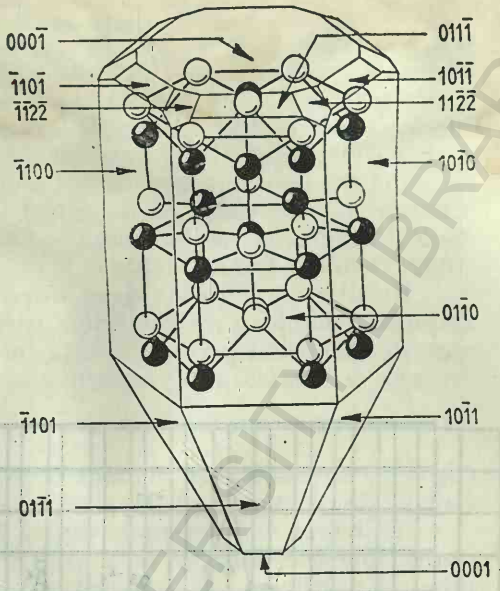
c) Fețe *K*, care nu sînt paralele cu nici un vector P.B.C. Aceste fețe nu se formează de loc sau apar foarte rar. (Spre exemplu (111) la NaCl.,



II.37. Orientarea vectorilor P.B.C. în raport cu o față F și cu o față S.

Pentru exemplificare, în fig. II.37 sînt prezente 2 rețele cu orientarea diferită a legăturilor P.B.C. În fig. II.37a vectorii P.B.C. sînt orientați de-a lungul planelor *ABCD* deci toate vor deveni fețe *F*. În fig. II.37b planul *B—C* nu este orientat paralel față de vectorii P.B.C. el va deveni o față *S* cu importanță morfologică redusă în comparație cu *AB* și *BD* (fețe *F*).

Legătura strînsă între structura reticulară și morfologie este ilustrată în fig. II.38 pentru BeO.



II.38. Relația între structura reticulară și morfologia BeO.

II.5. Factorii care condiționează structura cristalelor

Structura reticulară a substanțelor cristaline a reprezentat o ipoteză teoretică utilă pînă în 1912 cînd ea a fost dovedită experimental de Max von Laue prin difracția razelor X pe cristale, simultan cu demonstrarea naturii ondulatorii a acestor radiații.

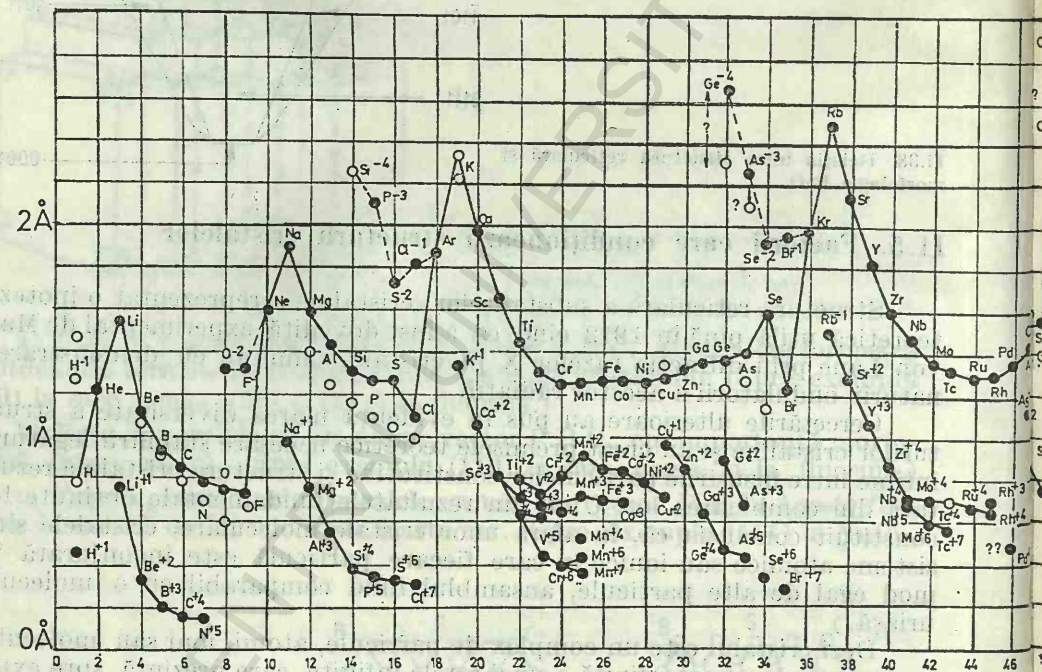
Cercetările ulterioare au pus în evidență marea diversitate a structurilor cristaline și au creat premisele teoretice necesare stabilirii legăturii intime între însușirile particulelor constitutive și structura cristalină rezultată din combinarea lor. Unul din rezultatele fundamentale obținute l-a constituit concluzia că, în afara unor cristale moleculare, cristalele sînt sisteme atomice sau ionice în care fiecare particulă este înconjurată în mod egal de alte particule, ansamblul fiind comparabil cu o moleculă uriașă.

Deci cristalul este un complex de particule, atomi, ioni sau molecule, reprezentînd o parte finită a unei rețele infinite, care prezintă spre exterior legături libere încît o față de cristal este întotdeauna nesaturată, capabilă de creștere și adsorbție în condiții favorabile.

Sintetizînd rezultatele experimentale acumulate, V. M. Goldschmidt a enunțat legea fundamentală a cristalochimiei care reunește factorii care determină formarea unei anumite structuri cristaline dintr-un ansamblu de particule. Conform acestei legi, structura unui cristal este determinată de numărul și dimensiunile particulelor din celula elementară, de natura acestora și de natura legăturilor chimice care se stabilesc între ele.

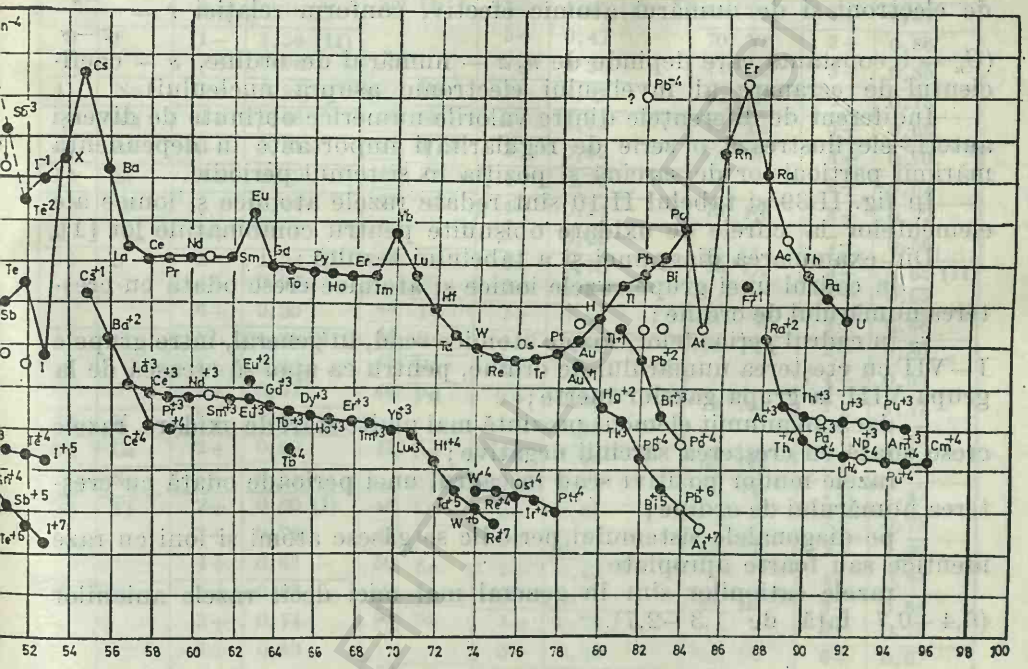
II.5.1. Raze atomice și raze ionice în rețele cristaline

Modelul geometric cel mai simplu al unei particule nodale este acela al unei sfere rigide cu volum determinat. Simetria sferică și volumul impenetrabil pentru un atom sau ion în interacțiune cu alte particule este evident



II.39. Raze atomice și ionice t

BCU IAȘI / CENTRUL UNIVERSITY LIBRARY



52 54 56 58 60 62 64 66 68 70 72 74 76 78 80 82 84 86 88 90 92 94 96 98 100

elementele Sistemului Periodic.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

o aproximație, dar ea permite recunoașterea unor legități importante în organizarea structurilor cristaline. Admițînd ipoteza că structurile cristaline pot fi redate cu suficientă exactitate (cel puțin în parte) prin particule sferice tangente între ele rezultă că distanța dintre două particule nodale (adică dintre centrele lor de greutate) va fi egală cu suma razelor lor.

Pentru determinarea razelor atomice și ionice s-au utilizat numeroase metode experimentale și de calcul (Landé — 1920, Vasastjerna — 1923, Goldschmidt — 1926, Pauling — 1927, Zachariasen — 1931, Ahrens — 1932, Belov și Bokii — 1954).

Rezultatele obținute după diferite metode diferă întrucîtva între ele datorită complexității factorilor care influențează mărimea razei ionice sau atomice (mai precis distanța internodală). După Pauling, raza unui ion este determinată de numărul cuantic principal — n al ultimului strat de electroni și de numărul atomic efectiv, conform relației $r = \frac{C_n}{z-s}$ (C_n — o constantă care depinde de n, z — numărul de ordine, s — coeficientul de ecranare al învelișului electronic asupra nucleului).

Indiferent de diferențele dintre valorile numerice obținute de diverși autori, ele ilustrează o serie de regularități importante în dependența mărimii particulelor de sarcină și poziția în sistemul periodic.

În fig. II.39 și tabelul II.10 sînt redate razele atomice și ionice ale elementelor la cifrele de oxidare obișnuite pentru combinațiile lor [1].

Din examinarea diagramei și a tabelului rezultă:

— în cadrul unei grupe razele ionice și atomice cresc odată cu creșterea numărului de ordine;

— în cadrul perioadelor, razele atomice scad, în general, între grupele I—VII cu creșterea numărului de ordine, pentru ca apoi să crească de la grupa VIII la grupa gazelor inerte;

— dacă un anumit element prezintă mai multe stări de oxidare, razele cresc odată cu creșterea sarcinii negative;

— razele ionilor pozitivi scad în cadrul unei perioade odată cu creșterea numărului de ordine;

— pe diagonalele sistemului periodic se găsesc atomi și ioni cu raze identice sau foarte apropiate;

— razele cationilor sînt în general mai mici decît razele anionilor (0,4—0,7 față de 1,3—2,7).

II.5.2. Împachetarea sferelor rigide

Reprezentarea particulelor constitutive ale unui cristal sub forma unor sfere rigide cu o dimensiune caracteristică și constantă (cel puțin pentru o anumită structură concretă) duce nemijlocit la concluzia că modul lor de așezare în rețeaua cristalină, deci simetria celulei elementare și a motivului cristalin vor fi condiționate de factori geometrici.

Relațiile poziționale care se stabilesc într-o structură, între o particulă și toate celelalte se numesc „imaginea de vecinătate" a particulei considerate.

Imaginea de vecinătate completă a unei particule este dată de totalitatea vectorilor de legătură care pleacă de la particulă spre alte particule identice și neidentice. Simetria acestui fascicul de vectori este în concordanță cu simetria poziției particulei respective.

Razele ionice ale elementelor după Ahrens (Valorile notate cu I sînt luate după Goldschmidt, II — Pauling, III — Zachariasen).

Nr. atomic	Simbolul chimic	Valența	Raza
1	H	1—	1,36 (III)
3	Li	1+	0,68
4	Be	2+	0,35
5	B	3+	0,23
6	C	4+	0,16
7	N	3+	0,16
		5+	0,13
8	O	2—	1,40 (III)
		6+	0,10
9	F	1—	1,36 (II)
		7+	0,08
11	Na	1+	0,97
12	Mg	2+	0,66
13	Al	3+	0,51
14	Si	4+	0,42
15	P	3+	0,44
„	„	5+	0,35
16	S	2—	1,74 (I)
		4+	0,37
		6+	0,30
17	Cl	1—	1,81 (III)
		5+	0,34
		7+	0,27
19	K	1+	1,33
20	Ca	2+	0,99
21	Sc	3+	0,81
22	Ti	2+	0,80 (I)
		3+	0,76
		4+	0,68
23	V	2+	0,88
		3+	0,74
		4+	0,63
		5+	0,59
24	Cr	2+	0,83(I)
		3+	0,63
		6+	0,52
25	Mn	2+	0,80
		3+	0,66
		4+	0,60
		7+	0,46
26	Fe	2+	0,74
		3+	0,64
27	Co	2+	0,72
		3+	0,63
28	Ni	2+	0,69
29	Cu	1+	0,96
		2+	0,72
30	Zn	2+	0,74
31	Ga	3+	0,62
32	Ge	2+	0,73
		4+	0,53
33	As	3+	0,58
		5+	0,46
34	Se	2—	1,96 (III)
		3+	0,78 (III)
		4+	0,50
		6+	0,42
35	Br	1—	1,95 (II)
		5+	0,47
		7+	0 39
37	Rb	1+	1,47
38	Sr	2+	1,12
39	Y	3+	0,92
40	Zr	4+	0,79
41	Nb	4+	0,74
		5+	0,69
42	Mo	4+	0,70
		6+	0,62
43	Tc	7+	0,56
44	Ru	4+	0,67
45	Rh	3+	0,68
46	Pd	2+	0,80
		4+	0,65
47	Ag	1+	1,26
		2+	0,89
48	Cd	2+	0,97
49	In	3+	0,81
50	Sn	2+	0,93
		4+	0,71
51	Sb	3+	0,76
		5+	0,62
52	Te	2—	2,11 (I)
		4+	0,70
		6+	0,56
53	I	1—	2,16 (II)
		5+	0,62
		7+	0,50
55	Cs	1+	1,67
56	Ba	2+	1,34
57	La	3+	1,14
58	Ce	3+	1,07
		4+	0,94
59	Pr	3+	1,06
		4+	0,92
60	Nd	3+	1,04
61	Pm	3+	1,06
62	Sm	3+	1,00
63	Eu	2+	1,24 (I)
		3+	0,98
64	Gd	3+	0,97
65	Tb	3+	0,93
		4+	0,81
66	Dy	3+	0,92
67	Ho	3+	0,91
68	Er	3+	0,89
69	Tm	3+	0,87
70	Yb	3+	0,86
71	Lu	3+	0,85
72	Hf	4+	0,78
73	Ta	5+	0,68
74	W	4+	0,70
		6+	0,62
75	Re	4+	0,72
		7+	0,56
76	Os	4+	0,65 (II)
		6+	0,69
77	Ir	4+	0,68
78	Pt	2+	0,80
		4+	0,65
79	Au	1+	1,37
		3+	0,85
80	Hg	2+	1,10
81	Tl	1+	1,47
		3+	0,95
82	Pb	2+	1,20
		4+	0,84
83	Bi	3+	0,96
		5+	0,74
84	Po	6+	0,67
85	At	5+	0,62
87	Fr	1+	1,80
88	Ra	2+	1,43
89	Ac	3+	1,18
90	Th	4+	1,02
91	Pa	3+	1,13
		4+	0,98
		5+	0,89
92	U	4+	0,97
		6+	0,80
93	Np	3+	1,10
		4+	0,95
94	Pu	3+	1,08
		4+	0,93
95	Am	3+	1,07
		4+	0,92

Particulele vecine spre care duc vectorii de legătură de aceeaşi lungime formează o „sferă". Vecinii cei mai apropiaţi, adică particulele spre care duc vectorii cei mai scurţi, formează particulele primei sfere, următorii celei de a doua sfere ş.a.m.d.

Dacă sfera n cuprinde m particule (adică dacă pe sfera cu raza egală cu al n-lea vector de legătură se găsesc m particule) vom spune că particula respectivă posedă în sfera n cifra de coordinaţie m.

Descrierea normală a unei structuri nu ia în considerare imaginile de vecinătate complete ci se întrerupe după numai cîteva sfere. Caracterul unei structuri este în general definit, dacă se merge pînă la sfera a 4-a; deseori se studiază numai sfera întîia şi a doua.

Cele m particule dintr-o sferă de coordinaţie sînt colţurile unui poliedru de coordinaţie. În general, simetria acestuia este în concordanţă cu simetria proprie a particulei din centrul lui. Există însă întotdeauna şi posibilitatea ca simetria poliedrului de coordinaţie să fie superioară simetriei particulei, care îi este asociată ca centru de coordinare. Din acest motiv, drept poliedre de coordinaţie pot să apară corpuri cu simetrie cristalografic imposibilă, de exemplu cu axe de ordinul 5.

În fig. II.40 sînt prezentate poliedrele de coordinaţie din structura perowskitului $CaTiO_3$.

Pentru o cifră de coordinaţie dată sînt posibile mai multe forme ale poliedrilor de coordinaţie. Tipurile mai frecvent întîlnite atît pentru grupările finite de particule cît şi pentru structurile spaţiale indefinite, sînt date în tabelul II.11.

Stabilitatea geometrică a unui sistem de sfere rigide este condiţionată de aşezarea lor compactă. Dispunerea compactă presupune ca toate sferele dintr-un plan oarecare al unei structuri să fie în contact între ele, adică sfera aflată în centrul unui poliedru de coordinare să fie în contact direct cu toate sferele din colţurile poliedrului, care la rîndul lor sînt de asemenea tangente.

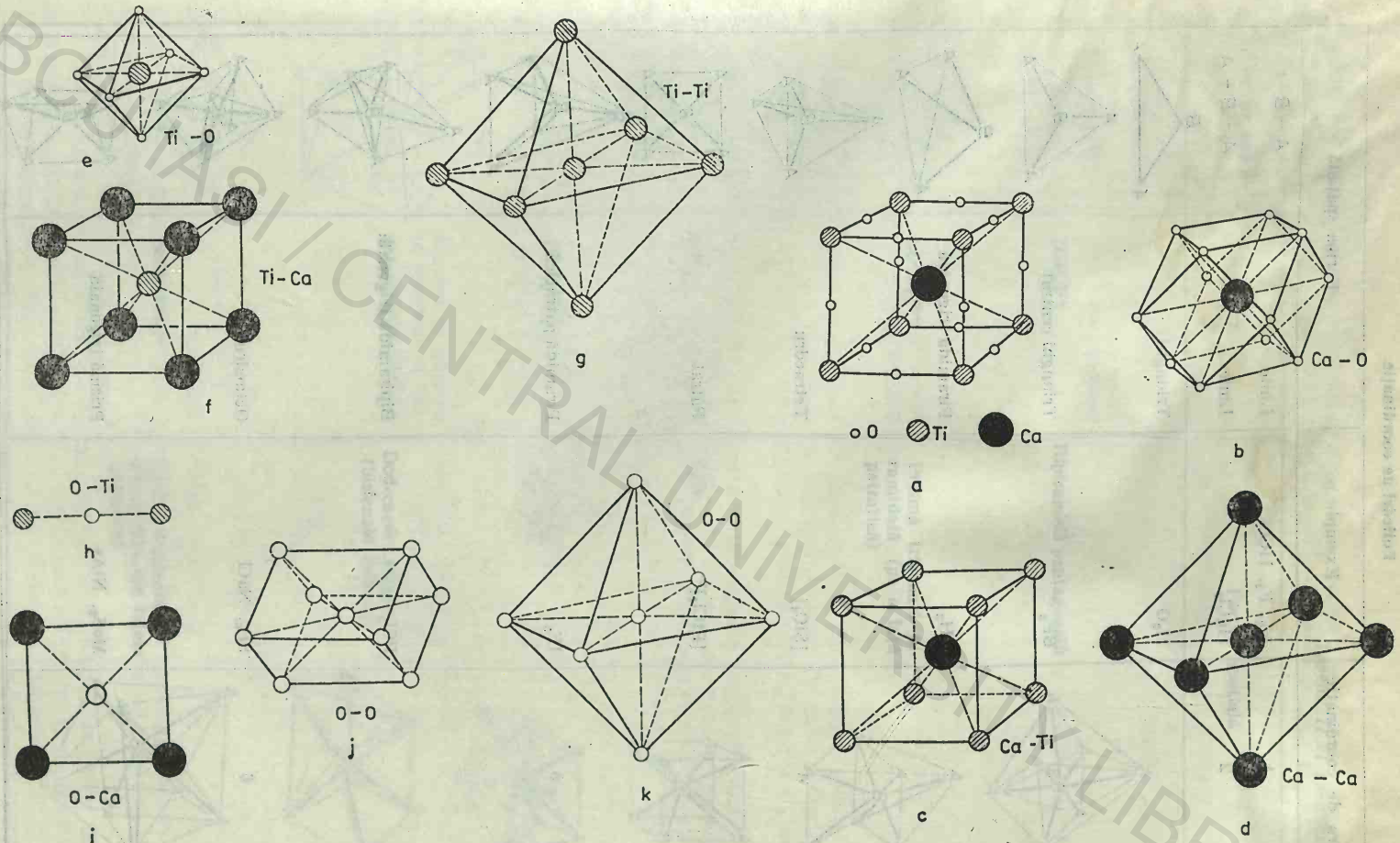
Cea mai simplă reprezentare asupra împachetării sferelor rigide se obţine pentru cazul cînd acestea au aceeaşi dimensiune.

Pentru aranjarea unor sfere identice într-un plan există două posibilităţi redate în fig. II.41.

În aranjamentul a, o sferă oarecare x are patru puncte de contact cu patru vecini. Între sfere există goluri patratice provenind din contactul a cîte patru sfere care pot fi înscrise fiecare într-un pătrat ale cărui colţuri sînt centrele sferelor respective. Aceste patrate reprezintă celula elementară pentru aranjamentul a — ea conţine patru sferturi din cele patru sfere în contact, deci fiecare sferă generează un gol patratic. Translaţia celulei elementare în cele două direcţii ale planului redă structura, aranjamentul sferelor.

Dacă şirul II de sfere se deplasează în sensul săgeţii cu o distanţă egală cu raza sferei se obţine aranjamentul b, în care o sferă vine în contact cu 6 vecini.

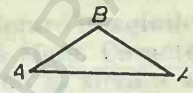
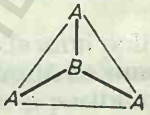
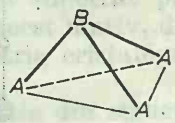
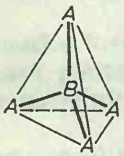
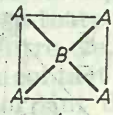
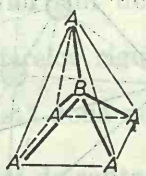
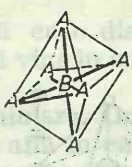
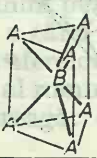
Între sferele acestui aranjament golurile sînt triunghiulare. Golurile triunghiulare se înscriu în triunghiuri ale căror colţuri se află în centrele a cîte trei sfere învecinate. Centrul unei sfere este colţ comun pentru şase triunghiuri care alcătuiesc un hexagon. Celula elementară a cărei repetare în cele două direcţii ale planului reproduce aranjamentul sferelor este un romb alcătuit din două triunghiuri alăturate. Fiecare colţ al rombului este comun la patru romburi, deci şi rombul conţine o sferă întreagă.



II.40. Poliedre de coordinație la perowskit — $CaTiO_3$: *a* — celula elementară; *b* — sfera I de coordinare a Ca; *c* — sfera II a Ca; *d* — sfera III a Ca; *e* — sfera I a Ti; *f* — sfera II a Ti; *g* — sfera III a Ti; *h* — sfera I a O; *i* — sfera II a O; *j* — sfera III a O; *k* — sfera IV a O.

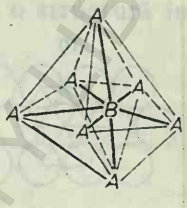
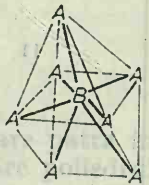
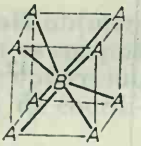
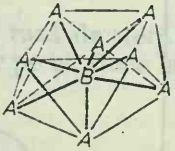
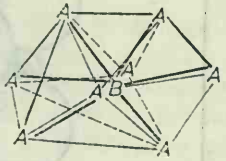
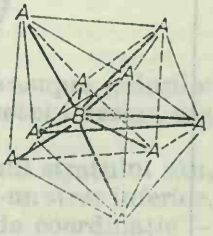
BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Poliedri de coordinație

Cifra de coordinație	Exemple	Forma spațială	
1	H_2, F_2, HCl	Linie	A – B
2	$HgCl_2$	Linie	A – B – A
	H_2O	Triunghi	
3	BF_3	Triunghi centrat	
	NH_3	Piramidă trigonală	
4	$[SiO_4]$	Tetraedru	
	$[PtCl_4]^{2-}$	Patrat	
5	IF_5	Piramidă patratică	
	PCl_5	Bipiramidă trigonală	
6	SF_6, NaCl	Octaedru	
	MoS_2, NiAs	Prismă trigonală	

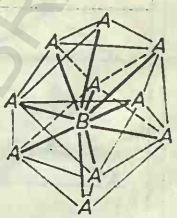
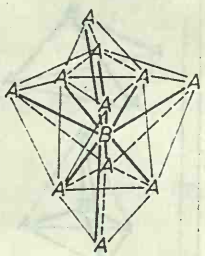
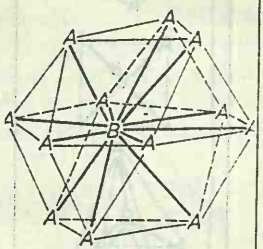
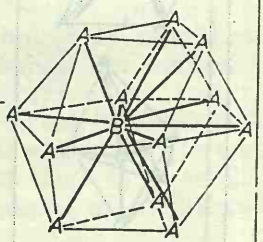
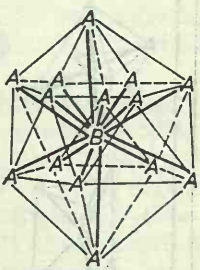
BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul II.11 (continuare)

Cifra de coordinație	Exemple	Forma spațială
7	$[UF_7]^{3-}$	Bipiramidă pentagonală 
	$[Zr\ F_7]^{3-}$	Prismă trigonală piramidală (pe o față patratică) 
8	CsI	Cub 
	$[TaF_8)]^{3-}$	Antiprismă patratică 
	$[Mo(CN_8)]^{4-}$	Dodecaedru trigonal) (bisfenoid dublat) 
9	$SrCl_2.6H_2O$	Prismă trigonală tripiramidată (pe fețele patratice) 

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

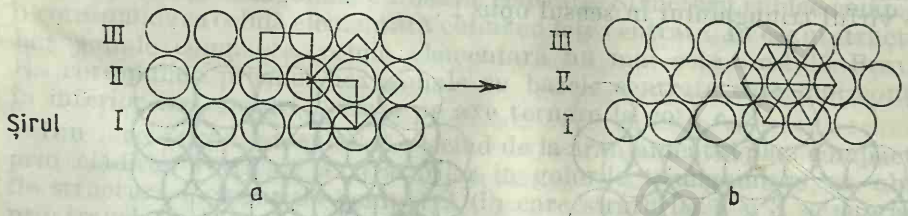
Tabelul II.11 (continuare)

Cifra de coordinație	Exemple	Forma spațială	
10	S_2F_{10}	Antiprismă bipiramidată.	
11	LaF_3	Prismă trigonală pentapiramidată	
12	metale, gaze inerte	Cuboctaedru, poliedru de împachetare cubică compactă	
	hidrogen solid, heliu solid, magneziu.	Poliedru de împachetare în structura hexagonal compactă.	
	borul; grup spațial B_{12} în B_4C.	Icosaedru.	

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În acest mod, prin cele două aranjamente o sferă generează fie un gol patratic (a), fie două goluri triunghiulare (b). Suprafața a două goluri triunghiulare este însă mai mică decît suprafața golului patratic $(2\sqrt{3}-\pi)r^2$ față de $(4-\pi)r^2$ deci aranjamentul cu cifra de coordinație mai mare (b) este mai compact decît aranjamentul (a).

Suprapunînd pe verticală aranjamentele a și b, se obțin structuri spațiale. Astfel din repetarea pe verticală a aranjamentului a, cînd proiecțiile sferelor pe planul orizontal se suprapun, se obține o structură în



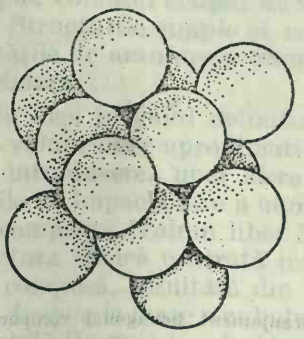
II.41. Aranjarea unor sfere rigide identice în plan.

care fiecare sferă ajunge în contact cu șase vecini, dintre care patru în planul orizontal și doi pe verticală. Acest aranjament în care poliedrul de coordinare a unei sfere este un octaedru, reprezintă structura cubică simplă.

Plecînd de la aranjamentul plan b, prin suprapunere verticală obținem structura hexagonală simplă, în care fiecare sferă dintr-un strat se sprijină pe cîte o singură sferă din stratul inferior. Fiecare sferă are cîte opt vecini, din care șase în planul orizontal și doi pe verticală. Poliedrul de coordinație corespunzător este bipiramida hexagonală.

Structura hexagonală simplă, caracterizată prin coordinanța 8, este mai compactă decît structura cubică simplă.

Deplasarea celui de al doilea strat pe distanțe de cîte o rază de sferă, atît pe direcția unui șir, cît și în direcția celui perpendicular pe el, duce la



II.42. Aranjament cubic compact în trei straturi.

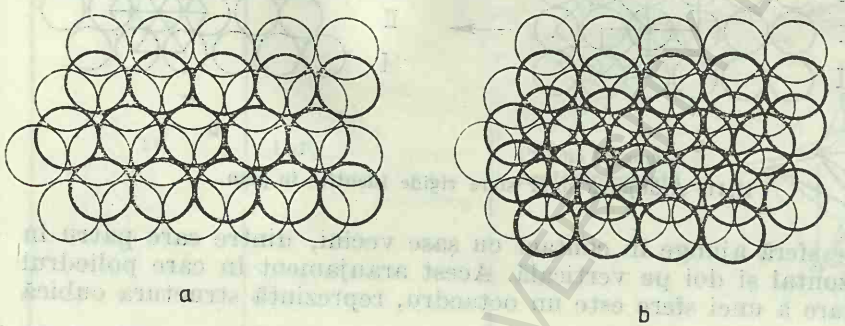
o structură în care sferele stratului deplasat ocupă loc deasupra golurilor patratice și se sprijină fiecare pe cîte patru sfere din stratul inferior, așa cum se arată în fig. II.42.

În acest aranjament o sferă are patru vecini în planul stratului său, alți patru vecini în stratul superior și încă patru vecini într-un strat inferior. Cifra de coordinație a unei sfere este 12 iar poliedrul de coordinație — cuboctaedrul. Structura corespunzătoare se numește cubică compactă.

Spre deosebire de structura cubică simplă, în această structură pe aceeași verticală se află doar centrele sferelor din straturile 1 și 3.

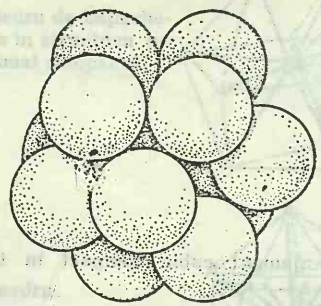
Dacă în structura hexagonală simplă deplasăm alternativ cîte un strat de sfere, în așa fel încît ele să ajungă deasupra golurilor dintre sferele stratului nedeplasat, se obține o structură compactă în care fiecare sferă are 12 vecini, 6 în planul orizontal și cîte 3 în planul inferior și cel superior.

Dar, după cum s-a văzut, numărul golurilor triunghiulare este de două ori mai mare decît al sferelor. În aranjamentul din fig. II.41 b se vede că jumătate din numărul lor are vîrful îndreptat în sus ↑ iar cealaltă jumătate are vîrful triunghiului în sensul opus ↓ .



II.43. Aranjarea compactă a sferelor rigide în straturi suprapuse : *a*— aranjament hexagonal compact ; *b* — aranjament cubic compact.

Dacă prin deplasarea a două straturi, de o parte și de alta a unui strat ce rămîne nemișcat, de pildă stratul din planul hîrtiei, sferele deplasate ocupă goluri triunghiulare din aceeași orientare ↓ sau ↑ în ambele straturi, rezultă o structură hexagonală compactă (fig. II.43 a). Dacă, dimpotrivă, sferele deplasate ale unuia din straturi ocupă goluri triunghiulare de o anumită orientare și ale celuilalt strat ocupă goluri de orientare opusă (fig. II.43 b), structura ce rezultă este cubică compactă.



II.44. Aranjament hexagonal compact în trei straturi.

În structura hexagonal compactă, sferele din două straturi alternative își au centrele pe aceeași verticală, spre deosebire de structura cubică compactă, cînd centrele sferelor ajung pe aceeași verticală din trei în trei straturi succesive (vezi fig. II.42 și fig. II.44).

Poliedrul de coordinație pentru structura hexagonală compactă se obține prin secționarea cuboctaedrului după planul ecuatorial, ce conține

sferele aranjamentului hexagonal și sfera centrală, și rotirea cu 60° a uneia din jumătăți.

Prin suprapunerea straturilor, golurile triunghiulare generează goluri tetraedrice de două ori mai numeroase decît golurile de formă octaedrică generate de golurile patratice. Orientarea golurilor tetraedrice ca și a celor triunghiulare în plan este de două feluri, în funcție de orientarea vîrfurilor ↑ și ↓.

Celulele elementare ale structurilor afînate sînt rețele Bravais, cubul simplu și celula hexagonală cu bazele centrate. Structurii cubice compacte îi corespunde ca celulă elementară cubul cu fețe centrate. În cazul structurii hexagonale compacte, celula elementară nu mai este o celulă Bravais. Ea corespunde prismei hexagonale cu bazele centrate care mai conține în interior trei noduri așezate pe axe ternare la cota $c_0/2$.

Din cele expuse rezultă că plecînd de la aranjamentul plan compact b, prin clădirea verticală a straturilor în golurile triunghiulare se obține fie structura hexagonală compactă (în care straturile 1 și 3 se suprapun prin translație după axa de simetrie ternară a golurilor) fie structura cubică compactă (unde translația după axa ternară nu suprapune decît straturile 1 și 4). Evident, se pot imagina și alte structuri în care periodicitatea de suprapunere prin translație după A^3 variază, numărul straturilor după care se recunoaște o periodicitate a structurii fiind mai mare de 3. Toate aceste structuri compacte cu excepția celei cu periodicitate de suprapunere 3 cubic) aparțin singoniei hexagonale (adică sistemului hexagonal și sistemului trigonal).

Întrucît cei doi poliedri de împachetare compactă se obțin prin înjumătățirea unuia și rotirea cu 60° a unei jumătăți după o axă ternară rezultă că au volume egale. Numărul sferelor cuprinse în cei doi poliedri este egal cu 4 (cubul cu fețe centrate se obține din suprapunerea după o față pătratică și perpendicular pe A^4 a două jumătăți de cuboctaedru).

Calculele geometrice simple arată că sferele ocupă 74,05% din volumul poliedrilor de împachetare compactă. În mod analog se poate calcula că în cazul structurii cubice simple, volumul ocupat de singura sferă a celulei elementare reprezintă 52%. Structurile simple și compacte care se pot deduce nemijlocit din posibilitățile de aranjare a unor sfere rigide și identice reprezintă structuri primare.

Structura cubică simplă prezintă deci în golul delimitat de cele 8 sfere din colțurile cubului simplu un volum liber aproximativ egal cu al unei sfere. Structura ce rezultă prin introducerea unei sfere în acest gol nu mai poate fi dedusă din posibilitățile de împachetare a unor sfere identice, dar reprezintă o structură mai compactă (volum liber 32%) și mai stabilă decît cea cubică simplă. Structura cubică centrată intern (sau cu volum centrat) este deci o structură compusă, rezultată din întrepătrunderea a 2 structuri cubice simple după diagonala mare a cubului elementar. Celula elementară a structurii este o celulă Bravais — cubul centrat intern.

Pentru ca introducerea unei sfere în golul cubic al celulei cubice simple să nu ducă la modificarea dimensiunilor inițiale ale cubului este necesar ca sfera centrală să aibă dimensiuni diferite de cele din colțurile cubului. Întrucît latura cubului este egală cu diametrul sferei, diagonala mare va fi $d = \sqrt{3}\, l$, de unde rezultă pentru diametrul sferei din interior 0,73 l.

Întrepătrunderea a 2 cuburi simple după diagonala mare într-o rețea indefinită duce la echivalența colțurilor și centrelor (vezi fig. II.1).

Sfera cu diametrul 0,73 l va fi deci colț într-un cub care cuprinde sfera de diametru l. Considerînd diametrul 0,73 l drept unitate se va obține pentru l, valoarea 1,37. Rezultă deci pentru două sfere de dimensiuni diferite o valoare maximă și una minimă a raportului diametrului lor compatibile cu o anumită structură spațială. Datele experimentale arată că o structură este stabilă geometric între cele 2 valori limită ale dimensiunilor celor 2 tipuri de sfere. Cu alte cuvinte cifra de coordinație 8 este stabilă între limitele 0,73 — 1,37 a raportului diametrelor (sau razelor).

În mod cu totul analog, dimensiunea relativă a sferelor condiționează stabilirea oricărei cifre de coordinație.

Pentru cifrele de coordinație întîlnite la împachetarea unor sfere rigide (2 — de-a lungul unui șir, 3 — goluri triunghiulare ale aranjamentului plan b, 4 — golurile patratice ale aranjamentului plan a, sau golurile tetraedrice ale structurilor spațiale, 6 — golurile octaedrice ale aranjamentelor spațiale precum și 8 — cub centrat intern și 12 — împachetarea compactă a sferelor) limitele dimensiunilor relative sînt date în tabelul II.12.

După cum se observă din tabelul II.12, cu cît o cifră de coordinație este mai scăzută cu atît domeniul dimensiunilor relative care permit realizarea ei este mai larg. Acest domeniu larg însă cuprinde domeniile de stabilitate ale structurilor cu coordinanța mai ridicată, deci un ansamblu de sfere se va reorganiza spontan (dacă nu există alți factori structurali care să împiedice reorganizarea) după structura cea mai compactă permisă de dimensiunea relativă a sferelor.

Tabelul II.12

Valorile limită ale dimensiunii relative a sferelor pentru o anumită cifră de coordinație

N.C.	Dimensiunea relativă (raportul razelor)	
2	0—0,15	6,45—∞
3	0,15—0,22	4,45—6,45
4	0,22—0,41	2,41—4,45
6	0,41—0,73	1,37—2,41
8	0,73—1,37	
12	1	

Spre exemplu cifra de coordinație 4 este posibilă între limitele 0,22 — 4,45. Aceasta înseamnă că sfera cu raza 1 poate fi așezată în golul format de 4 sfere de rază 4,45, respectiv în jurul unei sfere cu raza 0,22 pot fi așezate 4 sfere de rază 1, astfel ca acestea să fie în contact atît între ele cît și cu sfera centrală, deci ca structura să fie compactă. Mărirea dimensiunii (respectiv micșorarea) sferei centrale duce la distanțarea sferelor ce determină implicit afînarea și labilizarea structurii. Astfel o structură tetraedrică formată din sfere identice prezintă un volum liber de 66%.

II.5.3. Consecințe structurale ale tipului de legătură. Energie de rețea

Rețelele cristaline reprezintă în modelul sferelor rigide ansambluri de particule astfel dispuse încît structurile rezultate să fie compacte, adică organizarea reticulară să se realizeze după poliedrii de coordinație cu cifra de coordinație maximă admisă de dimensiunile reciproce ale particulelor.

Stabilitatea edificiului cristalin însă nu este determinată de factori exclusiv geometrici. Un rol hotărîtor în realizarea unei structuri cristaline îl au legăturile chimice care se stabilesc între particulele nodale. După cum s-a văzut în capitolul I caracteristicile principale ale unei legături prin care ea își exercită influența asupra structurii sînt tăria (energia legăturii) și caracterul ei orientat sau neorientat.

Legăturile neorientate tind să grupeze particulele în structuri cît mai compacte în funcție de dimensiunea lor relativă. Trebuie însă remarcat că nu există o relație între tăria legăturii și compactitatea structurii.

Prevederea tipului concret de legătură care se va stabili între două particule date este posibilă pe baza cunoașterii structurii lor electronice și a poziției în Sistemul Periodic.

Gruparea mulțimii compușilor chimici în tetraedrul ce redă schema de ansamblu a legăturilor chimice (vezi fig. I.13) este o ilustrare suficientă a acestei afirmații.

Prevederea numărului de legături generate de o particulă într-o rețea cristalină și a simetriei fascicolului de vectori (deci a cifrei și poliedrului de coordinație) impune corelarea structurii electronice cu modelul geometric.

Tabloul este complicat prin aceea că modelul sferelor incompresibile își are semnificația fizică în simetria sferică a norului electronic din jurul unei particule. Indiferent de tipul de legătură, dacă tăria legăturii este suficient de ridicată, particula dintr-o rețea (atom sau ion) prezintă o

Tabelul II.13

Relația între cifra de coordinare și distanțele internodale

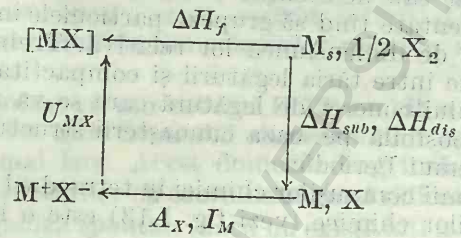
Cifra de coordinație	Descreșterea distanței internodale %	
	Rețele ionice	Rețele metalice
12	100	100
8	92	98
6	89,3	96
4	83,8	88

simetrie mai scăzută a învelișului său electronic în comparație cu o particulă identică liberă. În consecință, pentru un ansamblu determinat de atomi, distanțele internodale (deci razele în ipoteza sferelor rigide) vor depinde de cifra de coordinație. Aproximarea unei particule cu o sferă rigidă este cu atît mai apropiată de realitate cu cît este mai ridicată simetria distribuției de sarcină din jurul ei, deci cu cît cifra de coordinație este mai mare. Astfel, pentru cifrele de coordinație mai mari vor corespunde și distanțe internodale mai mari (tabelul II.13).

Stabilitatea termodinamică a unei structuri cristaline se exprimă cantitativ prin energia de rețea. Energia de rețea se definește ca energia raportată la un mol de substanță necesară separării la infinit a particulelor din nodurile reticulare. Calculul energiei de rețea și confruntarea datelor experimentale cu cele calculate reprezintă unul din principalele criterii de valabilitate a modelelor matematice ale structurii solidelor.

Energia reticulară astfel definită reprezintă o sumă de termeni corespunzătoare unor procese endoterme și exoterme care trebuie să aibă loc la formarea cristalului din elementele componente. Valoarea energiei reticulare se obține aplicîndu-se acestor procese ciclul Haber — Born.

Pentru exemplificarea modului de calcul se redă mai jos schema de formare a unui compus cristalin MX din elementele M și X (de exemplu un metal monovalent și un halogen).



Simbolurile din schemă reprezintă următoarele procese:

ΔH_{sub} — căldura de sublimare a elementului M (endoterm);
ΔH_{dis} — căldura de disociere a moleculei X_2 (endoterm);
I_M — energia de ionizare a atomului M (cedare de electroni — endoterm);
A_X — afinitatea pentru electroni ai atomului X (captare de electroni — exoterm);
U_{MX} — energia de rețea (exoterm);
ΔH_f — entalpia de formare a unui mol AX din elemente.

Legea conservării energiei pentru acest ciclu este dat de relația:

$$\Delta H_f = \Delta H_{sub} + 1/2\ \Delta H_{dis} + I_M + A_X + U_{MX}, \text{ de unde}$$

$$U_{MX} = \Delta H_{sub} + 1/2\ \Delta H_{dis} + I_M + A_X - \Delta H_f$$

În relația obținută pentru energia de rețea U_{MX}, toți termenii sînt accesibili determinărilor experimentale.

Rețele cu legături internodale van-der Waals. Structuri homodesmice a căror coeziune este realizată prin legături van der Waals nu se pot forma decît în acele sisteme atomice în care energia de ionizare a atomilor este foarte mare și afinitatea pentru electroni mică — deci în cristalele gazelor inerte. Întrucît legătura van der Waals este neorientată și tăria ei este deosebit de redusă, ca nu afectează simetria sferică a particulelor nodale și ca atare structurile cristaline corespunzătoare se vor caracteriza prin compactitate maximă.

Energia de rețea pentru cristalele gazelor inerte este dată de expresia $U = \frac{C}{d^6} - \frac{B}{d^{12}}$, în care d reprezintă distanța internodală iar C și B

sînt constante ce caracterizează interacţia de atracţie respectiv repulsie între atomi participanţi la structură.

Este de remarcat că desfacerea legăturilor în aceste reţele corespunde formării atomilor liberi deci energia de reţea va trebui să fie sensibil egală cu căldura de sublimare, fapt verificat experimental.

Relaţia anterioară este aplicabilă şi cristalelor hidrogenului molecular cît şi altor gaze cu molecule biatomice (Cl_2, HCl, Br_2) sau moleculelor simetrice (CH_4) etc.

Reţele atomice. Stabilirea unei legături covalente internodale corespunde formării reţelelor atomice, adică a unor structuri în care particulele nodale sînt atomi neionizaţi.

În cazul legăturii covalente pure, coordonarea este determinată exclusiv de configuraţia electronică a atomilor în reţeaua considerată. Astfel spre exemplu în diamant (vezi fig. II.52) un atom de C este coordinat tetraedric de alţi 4 atomi identici conform dirijării legăturilor de valenţă în hibridizarea sp^3. Tăria legăturii covalente (adică energia de legătură) depinde de suprapunerea orbitalilor de valenţă a doi atomi şi se exprimă prin integrala de schimb din ecuaţia funcţiei de undă.

Energia de reţea a cristalelor cu legături covalente internodale este determinată de energia de legătură şi coordinanţa particulelor nodale. Pentru diamant de exemplu ea se va calcula conform relaţiei [4]: $U_{\text{diamant}} = \frac{4E_{c-c}}{2}$, unde 4 corespunde cifrei de coordinare a atomilor de carbon iar E_{c-c} corespunde energiei de legătură dintre doi atomi de carbon, de unde şi cifra 2 de la numitor.

În Capitolul I s-a arătat că trecerea între legătura covalentă şi cea ionică este continuă şi ca atare legătura covalentă pură nu poate să apară decît în reţele formate din atomi identici. Totuşi încadrarea în categoria reţelelor atomice a structurilor unei serii de complecşi de tip AB în care se păstrează coordinanţa tetraedrică (ZnS, SiC) este justificată de concordanţa dintre distanţele internodale determinate experimental şi valorile de calcul obţinute prin însumarea razelor atomice.

Reţele ionice. Formarea ionilor într-un ansamblu dat de particule este descrisă intuitiv de teoria clasică a lui Kossel, care prin numărul de electroni cedaţi sau acceptaţi pentru formarea configuraţiei electronice stabile de gaz inert prezice şi sarcina ionilor. Aspectele calitative ale acestei teorii sînt confirmate doar parţial de realitatea compuşilor chimici, întrucît valorile energiilor de ionizare respectiv a afinităţii pentru electroni limitează mult sarcina electrică pe care o poate avea o particulă. Efectiv se poate afirma că existenţa ionilor pozitivi cu sarcina mai mare decît $+3$ nu poate fi admisă decît în reţelele cationilor cu rază mare (ThO_2) iar a anionilor cu sarcina mai mare decît -2, nu este sigură nici în reţelele cristaline ale compuşilor binari de tipul nitrurilor metalelor din primele 2 grupe ale Sistemului Periodic.

Cu toate acestea, utilizarea, în descrierea structurilor cristaline, a reprezentării particulelor nodale prin ioni simpli a căror sarcină este limitată doar de numărul electronilor de valenţă (S^{+6} de exemplu), este justificată prin simplificarea modelului structural şi prin posibilitatea de a se aplica criteriile geometrice în determinarea raportului de coordinare.

Legătura ionică, realizată prin interacţiunea de natură electrostatică între particulele încărcate cu sarcină electrică de semn opus, este neorientată şi uniform distribuită în spaţiu. Ionii simpli vor corespunde deci

destul de bine, într-o primă aproximație, cu niște sfere rigide a căror coordinare reciprocă depinde de raportul razelor.

În analiza proprietăților, care se vor atribui unei structuri, nu este însă permisă omiterea caracterului formal al descrierii unor particule ale rețelei ca ioni monoatomici cu sarcina egală cu cifra lor de oxidare.

Ținînd cont de coordinarea reciprocă a anionilor și cationilor (formali sau reali) într-o structură cristalină, „valența" unei particule (adică numărul legăturilor generate de ea) este, evident, dată de cifra de coordinare și de sarcină. Pauling definește drept valența electrostatică a cationilor p, raportul dintre sarcina pozitivă a particulei z și cifra sa de coordinare n $p = \frac{z}{n}$. Sarcina negativă y a anionului va fi dată de suma valențelor electrostatice ale cationului care îl anturează adică $y = \Sigma p_i$.

Organizarea structurală a rețelelor ionice a fost sintetizată de Pauling în cîteva reguli, bazate pe principiul așezării compacte și a naturii electrostatice a interacțiunilor dintre particule:

1. Fiecare cation este așezat în centrul unui poliedru de coordinare format din anioni, al căror număr este determinat de dimensiunea relativă a particulelor $\left(\frac{r_c}{r_a}\right)$.

2. Într-o structură coordinativă stabilă sarcina unei particule este compensată de suma valențelor electrostatice de semn opus care îi revin de la toate particulele care formează poliedrul de coordinare în centrul căreia se află.

3. Poliedrele de coordinare se concatenează de regulă prin vîrfuri comune. Concatenarea poliedrilor după muchii sau colțuri micșorează stabilitatea structurii.

4. Rețelele cristaline care sînt formate din cationi diferiți tind spre o structură în care poliedrii de coordinare a cationilor cu cifra de coordinare (respectiv rază) mică și sarcină mare au cît mai puține elemente geometrice (vîrfuri, muchii, fețe) comune.

5. În rețelele cristaline care sînt formate din mai multe feluri de cationi, cationii de un fel formează poliedrii de coordinare de un singur tip, chiar dacă ei au posibilitatea de a se coordina în mai multe feluri.

Energia de rețea a cristalelor ionice se poate obține aplicînd considerații electrostatice simple ansamblului reticular. Energia potențială a doi ioni de semn opus este dată, după Born, de atracția electrostatică coulombiană și de repulsia între păturile electronice interne ale ionilor.

$$E = \frac{z_1 \cdot z_2 e^2}{d} + \frac{be^2}{d^m}.$$

În această relație z_1 și z_2 sînt sarcinile celor 2 ioni; e — sarcina electronului; d — distanța dintre particule; b și m — constante ce depind de natura ionilor. Din relație se observă că dacă $m > 1$, termenul pozitiv crește repede cu scăderea lui d, astfel încît E va avea o valoare minimă corespunzătoare distanței de echilibru (distanța internodală) din rețeaua cristalină.

Între ionii unei rețele cristaline interacția electrostatică nu se reduce doar la un singur termen întrucît o particulă dată suferă atracția ionilor de semn contrar din poliedrul de coordinare corespunzătoare sferelor aflate la distanțe diferite și respingerea ionilor de același semn, aflați la rîndul

lor în alte sfere de coordinare. Această serie de interacțiuni electrostatice în care d crește de la o sferă de coordinare la alta este convergentă și se exprimă printr-o constantă A — numită constanta lui Madelung — caracteristică unei anumite structuri. Introducînd constanta lui Madelung și calculînd coeficientul b din condiția de minim a energiei potențiale pentru distanța internodală, pentru energia de rețea a cristalelor ionice se obține relația

$$U = AN\frac{e^2 \cdot z_1 \cdot z_2}{d}\left(1 - \frac{1}{m}\right)$$

Tabelul II.14

Valorile constantei lui Madelung pentru unele tipuri structurale
(în coloana a doua sînt date cifra de coordinare a cationului și cifra de coordinare a anionului)

Tipul structural	Coordinanța	Constanta lui Madelung
NaCl	6—6	1,74756
CsCl	8—8	1,76267
ZnS (blendă)	4—4	1,63806
ZnS (wurtzit)	4—4	1,641
CaF_2	8—4	5,0387
Cu_2O	2—4	4,11552
TiO_2 (rutil)	6—3	4,816
SiO_2 (α-cuarț)	4—2	4,4394
Al_2O_3 (corindon)	6—4	25,0311

Constanta lui Madelung A a fost calculată pentru numeroase tipuri de rețele. Pentru unele tipuri structurale ea este dată în tabelul II.14.

După Naor [38] constanta Madelung pentru rețele mai complicate se poate obține prin combinarea liniară a constantelor unor structuri mai simple (spre exemplu $A_{CaF_2} = A_{CsCl} + 2A_{ZnS}$). Coeficientul m se calulează din modulul de compresibilitate al compusului respectiv. După Pauling m poate fi apreciat după configurația electronică al ionilor conform tabelului II.15.

Tabelul II.15

Valorile coeficientului de repulsie m pentru cîteva configurații electronice ale ionilor

Configurația electronică de tip	m
He	5
Ne	7
Ar, Cu^+	9
Kr, Ag^+	10
Xe, Au^+	12

Dacă ionii rețelei prezintă configurații electronice diferite m se ia ca medie a valorilor corespunzătoare diferitelor configurații. Astfel pentru NaCl (Na^+ — configurație de neon, Cl^- = configurație de argon) $m = \frac{7+9}{2} = 8$ iar din date de compresibilitate se obține 8,4 [4].

Pe baza formulei generale a energiei de rețea s-au propus numeroase relații semiempirice de calcul a energiei de rețea.

Astfel, după Kapustinski:

$$U = 287{,}2 \frac{\Sigma m z_1 z_2}{d} \left(1 - \frac{0{,}345}{d}\right) \text{kcal/mol},$$

unde Σm reprezintă numărul ionilor din formula stoechiometrică a compusului (2 pentru NaCl, 5 pentru Al_2O_3).

Fersman propune pentru calcularea energiei de rețea utilizarea unor coeficienți energetici — EC — care exprimă contribuția fiecărei specii ionice la energia rețelei, după relația

$$U = k\Sigma n_i EC_i, \text{ în care}$$

$k = 256{,}1$ și respectiv valoarea obținută înlocuind în expresia generală a energiei de rețea valorile numerice pentru N (numărul lui Avogadro), e — sarcina elementară a electronului, A — constanta lui Madelung pentru cifra de coordinare 6 — 1,7478, n — numărul de ioni de specie i din formula stoechiometrică:

$$EC_i = \frac{z_i^2}{r_i} \quad (z_i, r_i \text{ sarcina și raza ionului } i)$$

Tabelul II.16

Valorile coeficienților energetici (kcal/mol) după Fersman

ion	*EC*	ion	*EC*	ion	*EC*
L^+	0,55	Cu^+	0,70	OH^-	0,37
Na^+	0,45	Cu^{2+}	2,10	F^-	0,37
K^+	0,36	Zn^{2+}	2,20	Cl^-	0,25
Mg^{2+}	2,10	Pb^{2+}	1,65	Br^-	0,22
Ca^{2+}	1,75	Fe^{2+}	2,12	O^{2-}	1,55
Ba^{2+}	1,35	Fe^{3+}	5,15	S^{2-}	1,15
B^{3+}	6,00	Co^{3+}	4,75	NO_3^-	0,19
Al^{3+}	4,95	Ti^{4+}	8,40	CO_3^{2-}	0,78
Si^{4+}	8,6			SiO_4^{4-}	2,75

Ca semnificație fizică *EC* reprezită, după Fersman, cantitatea de energie pe care o aduc ionii într-o combinație ionică cristalină cînd ea se formează din ionii liberi.

În tabelul II.16 sînt date valorile *EC* pentru ionii mai frecvent întîlniți iar în tabelul II.17 valorile energiei de rețea pentru cîteva combinații chimice determinate experimental (ciclul Haber — Born) și calculate.

Din exemplele date se observă că expresia de calcul a energiei de rețea dedusă pe baza unui model ionic corespunde și pentru cristalele ale căror rețele sînt tipic atomice (ZnS). Fără îndoială că această situație favorabilă este determinată de trecerea continuă între covalență și relația ionică, adică de caracterul parțial ionic al oricărei legături formate din atomi de natură diferită.

Tabelul II.17

Valorile energiei de rețea experimentale și calculate pentru unii compuși cristalini

Compus	Tipul de rețea	Energia de rețea, kcal/mol			
		Experimentală	Born	Kapustinski	Fersman
NaCl	NaCl	183,3	182	183,6	179,3
KCl	NaCl	164,4	163	162	156
KBr	NaCl	157,8	156,6	155,6	148,5
CaF_2	CaF_2	617,2	617,8	643	638
FeO	NaCl	964	952,7	952,7	940
Al_2O_3 corindon	corindon	3618	3873	4065	3726
SiO_2 cuarț	cuarț	3097	3092	3594	2996
Zns blendă	blendă	852	748	797,3	858
$CaCO_3$ calcit	calcit	5007		4354	4763

Formarea unei legături parțial ionice corespunde deformării covalenței în sensul concentrării densității norului electronic spre unul din atomii participanți la legătură. Deformarea legăturii covalente depinde de natura celor 2 atomi, dată de electronegativitatea acestora.

Pauling definește electronegativitatea elementelor drept capacitatea atomilor dintr-o moleculă de a atrage către sine electronii de valență. Electronegativitatea apare astfel ca o mărime relativă, deformarea covalenței fiind rezultatul diferenței de electronegativitate.

Caracterizînd legătura unei perechi de atomi A și B din punctul de vedere al distribuției de sarcină între cele 2 nuclee, Pauling utilizează diferența coeficienților de electronegativitate a celor 2 atomi. Coeficienții de electronegativitate reprezintă mărimi relative în unități arbitrare.

Pentru determinarea coeficienților de electronegativitate s-au propus mai multe metode. După Pauling între căldura de formare Δ_{AB} a moleculei AB din moleculele A_2 și B_2 și diferența coeficienților de electronegativitate $(x_A - x_B)$ există relația $\Delta = k(x_A - x_B)^2$ (dacă Δ se exprimă în kcal/mol, $k = 23$). Adoptînd în mod arbitrar coeficientul de electronegativitate al litiului ca unitate $x_{Li} = 1$, Pauling a calculat în 1932 o scală a electronegativității elementelor, utilizată aproape nemodificată și în prezent. Alte metode elaborate pentru calcul valorilor numerice ale coeficienților de electronegativitate (Mulliken — 1934, Alfred — Rochow — 1958, Bellugue — Daudel — 1959), deși diferă prin mărimile fizice pe care le utilizează, nu duc la valori sensibil diferite. În tabelul II.18 sînt

Tabelul II.18

Coeficienți de electronegativitate ai ionilor

Perioada	Subgrupa																
	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa			Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb
1																	H 2,15
2	Li 0,95	Be 1,5											B 2,0	C 2,6	N 3,0	O 3,5	F 3,9
3	Na 0,9	Mg 1,2											Al 1,5	Si 1,9	P 2,1	S 2,6	Cl 3,0
4	K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1^+0,9 2^+1,1 3^+1,3 4^+1,6	V 3^+1,4 4^+1,7 5^+1,9	Cr 1^+1,0 2^+1,4 3^+1,6 4^+2,2 6^+2,4	Mn 2^+1,4 3^+1,5 4^+2,1 7^+2,5	Fe 2^+1,7 3^+1,8	Co 1,7	Ni 1,8	Cu 1^+1,8 2^+2,0	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 2,0	As 2,0	Se 2,4	Br 2,9
5	Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,5	Nb 1,7	Mo 4^+1,6 $^+$2,1	Tc 5^+1,9 $^+$2,3	Ru 2,0	Rh 2,1	Pd 2,1	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 2^+1,7 4^+1,9	Sb 3^+1,8 5^+2,1	Te 2,1	I 2,6
6	Cs 0,75	Ba 0,9	La 1,2	Hf 1,4	Ta 3^+1,3 5^+1,7	W 4^+1,6 6^+2,0	Re 5^+1,8 6^+2,1 7^+2,2	Os 2,1	Ir 2,1	Pt 2,2	Au 2,3	Hg 1,8	Tl 1^+1,4 3^+1,9	Pb 2^+1,6 4^+1,8	Bi 1,8	Po 2,0	At 2,2
7	Fr 0,7	Ra 0,9	Ac 1,1														
LANTANIDE				Ce 1,2	Pr 1,2	Nd 1,3	Pm 1,3	Sm 1,3	Eu 1,2	Gd 1,3	Tb 1,3	Dy 1,3	Ho 1,3	Er 1,3	Tu 1,3	Yb 1,2	Lu 1,3
ACTINIDE				Th 2^+1,0 4^+1,4	Pa 3^+1,3 5^+1,7	U 4^+1,4 6^+1,9	Np 4^+1,4 6^+1,9	Pu 1,3	Am 1,3	Cm 1,3	Bk 1,3	Cf 1,3	Es	Fm	Md	No	Lr

BCU IAȘI CENTRU UNIVERSITAR

prezentate valorile coeficienților de electronegativitate pentru elementele din Sistemul Periodic, după Gordy și Thomas [34].

Se observă că au fost calculate și valorile coeficienților de electronegativitate pentru stările de oxidare a unor elemente, ceea ce este pe deplin normal întrucît electronegativitatea conform definiției trebuie să depindă de starea de oxidare.

Pentru calcularea procentului de caracter ionic f_I al unei legături din valorile coeficienților de electronegativitate au fost propuse mai multe relații, dintre care redăm:

$$f_I = 1 - [\exp(-0{,}25\,(x_A^{\cdot} - x_B)^2)] \text{ (Pauling [17] și}$$

$$f_I = = 0{,}16\,(x_A - x_B) + 0{,}035\,(x_A - x_B)^2 \text{ (Gordy [34]).}$$

Evaluarea electronegativității respectiv a ionicității legăturilor pe baza unor constante invariante a atomilor sau chiar a ionilor, indiferent de compusul concret din care fac parte, este evident aproximativă și duce la indicații orientative.

Extinderea noțiunii de ionicitate a unei legături la ansamblul legăturilor dintr-o structură cristalină se realizează după Pauling [36] prin luarea în considerare a numărului de relații ionice generate de o specie de particule (LiCl — o relație ionică, MgO — 2 relații ionice) și a numărului de direcții pe care se distribuie componenta covalentă a legăturii (coordinanța particulei). Ca atare ionicitatea unei structuri f_I' este dată de relația:

$$f_I' = 1 - \frac{(1 - f_I)n}{N}$$

unde f_I reprezintă ionicitatea legăturii, n — numărul de relații ionice generate de o particulă, N — cifra de coordinare a particulei respective.

Spre exemplu, din tabelul II.19 rezultă că diferența de electronegativitate între Cd și Se este de 0,8 ceea ce corespunde la o ionicitate a legăturii Cd—Se de 15%. În CdSe fiecare particulă are cifra de coordinație 4, deci în acest caz $n = 2$, $N = 4$. Pe baza acestor date pentru ionicitatea structurii CdSe rezultă 56%.

În încercarea de a apropia ionicitatea calculată de realitatea unei structuri, Phillips [35] a elaborat un model de calcul pentru compușii $A^N B^{8-N}$ (N — numărul grupei respective din Sistemul Periodic) de simetrie cubică. El definește ionicitatea prin factorul $f_I' = \frac{E_i^2}{E_g^2}$ unde E_g reprezintă diferența dintre energiile medii ale benzii de conducție și benzii de valență din compusul studiat iar E_i — componenta ionică a acestei energii. Phillips demonstrează că pentru clasa de compuși studiați este valabilă relația $E_g^2 = E_i^2 + E_c^2$, adică patratul diferenței totale de energie dintre banda de valență și banda de conducție este egală cu suma patratelor componentelor covalente (E_c) și ionice (E_i) ale acesteia. Componenta covalentă E_c se poate aproxima după expresia $E_c = d^{-2,5}$, unde d reprezintă lungimea legăturii A—B. Valoarea E_g se obține prin calcul, ea este aproximativ egală cu energia benzii din spectrul de absorbție.

În tabelul II.19 sînt date valorile procentului de caracter ionic a legăturilor într-o serie de compuși, după Pauling și Phillips.

Concordanța relativă a valorilor după cele două metode subliniază încă odată caracterul semnificativ al concluziilor bazate pe evaluarea gradului de ionicitate al unei legături din cristal din date asupra coeficienților de electronegativitate. Este de așteptat ca valorile ionicității obținute după metoda lui Phillips să fie mai apropiate de realitate, în cadrul clasei limitate de compuși pentru care ea a fost elaborată. Totuși trebuie

Tabelul II.19

Ionicitatea legăturilor după Pauling și Phillips pentru unii compuși $A^N B^{8-N}$ de simetrie cubică

Cristal	% caracter ionic		Cristal	% caracter ionic	
	Pauling	Phillips		Pauling	Phillips
C	0	0	CuCl	81,5	75
S	0	0	Ag	77,2	77,0
SiC	12	18	MgO	91	84
ZnO	80	62	MgS	78,2	78,6
ZnS	61	62	LiF	93,5	92
CdO	85	79	NaCl	94	94
CdSe	56	70	RbF	98,5	96
InP	38	44	RbI	92	95

subliniat că și această metodă operează cu mărimi empirice, a căror valabilitate este mai mult intuită decît demonstrată (de exemplu $E_c = d^{-2,5}$).

Cu aceste rezerve, în tabelul II.20 sînt prezentate valorile ionicității (după Pauling) ale principalelor legături din combinațiile oxidice.

Tabelul II.20

Ionicitatea unor legături Me—O

Legătura	% caracter ionic	Legătura	% caracter ionic
H—O	40	Ca—O	79
Na—O	80	Al—O	60
K—O	84	B—O	43
Mg—O	74	Si—O	50

Din ambele metode prezentate rezultă însă că o relație ionică pură, fără o componentă covalentă oarecare, nu poate să existe în nici un compus cristalin. Această concluzie rezultă și din examinarea atentă a modelului geometric al cristalelor ionice. Coordinarea în rețea suprimă simetria sferică a cîmpului electrostatic al unui ion, densitatea de sarcină avînd tendința de localizare către direcțiile particulelor ce îl coordinează.

Echivalența distribuției de sarcină precum și a intensității atracției electrostatice după vîrfurile poliedrului de coordinare arată posibilitatea aplicării noțiunilor legate de hibridizarea orbitalilor de valență și la compușii ionici. Practic aceasta înseamnă că așa cum raportul razelor este determinant pentru stabilirea unei anumite cifre de coordinare, tipul de

hibridizare, dedus pe baza configurației electronice a cationului, permite alegerea formei poliedrului de coordinare.

Tabelul II.21 prezintă poliedrii de coordinare corespunzători coordinanțelor mai des întîlnite în rețelele combinațiilor anorganice.

Tabelul II.21

Relația între tipul de hibridizare și forma poliedrului de coordinare

N.C.	Hibridizare	Poliedru de coordinare	N.c.	Hibridizare	Poliedru de coordinare
2	sp, ds, dp	linie	6	d^2sp^3, sp^3d^2	octaedru
3	sp^2, dp^2, d^2s	triunghi-plan	6	d^4sp	prismă trigonală
3	d^2p	piramidă trigonală	7	d^3sp^3	bipiramidă pentagonală
4	sp^3, d^3s	tetraedru	7	d^4sp^2	prismă trigonală piramidată
4	dsp^2	pătrat-plan	8	d^5sp^2	cub
5	dsp^3, d^3sp, d^3sp	bipiramidă trigonală	8	$d^3sp^3(d_\varepsilon+d_{x^2-y^2})$	antiprismă pătratică
5	d^4s	piramidă pătratică	8	d^4sp^3 $(d_\varepsilon+d_{z^2})$	bisfenoidul dublat

Rețele metalice. Analog legăturii ionice și van der Waals, legătura metalică este neorientată. Astfel, organizarea reticulară a structurilor cristaline în care legăturile internodale sînt metalice vor respecta criteriile geometrice, rețelelor metalelor pure fiindu-le caracteristice structurile compacte cu cifre de coordinație 12 (în unele cazuri 8).

Acestei categorii de structuri îi aparțin și sistemele intermetalice (aliajele).

Aliajele reprezintă faze solide omogene a două sau mai multe metale. Din punct de vedere structural se pot deosebi soluții solide și compuși intermetalici.

Soluțiile solide reprezintă structuri compacte în care dimensiunile particulelor sînt foarte apropiate. Dacă dimensiunile speciilor diferite de particule sînt practic identice, se formează o singură structură în care particulele diferite ocupă statistic nodurile reticulare. Structura dezordonată se păstrează la orice temperatură și se realizează pentru orice proporție dintre metale. Dacă dimensiunile particulelor diferă întrucîtva soluția solidă dezordonată care apare la solidificarea topiturii (și se păstrează la răcire bruscă) prin răcire încetă se reorganizează într-o *suprastructură* ordonată în care fiecare specie de particule formează o rețea parțială Bravais proprie (vezi cap. II. 6). Formarea soluțiilor solide este caracteristică sistemelor metalice alcătuite din elemente, avînd poziții învecinate (sau apropiate) în Sistemul Periodic.

Pentru sistemele metalice alcătuite din elemente distanțate în Sistemul Periodic este caracteristică formarea compușilor intermetalici. Compușii intermetalici reprezintă faze cu structură constantă însoțită în unele cazuri de constanța compoziției.

După factorii care condiționează formarea structurii, compușii intermetalici se clasifică în compuși electronici (sau faze Hume — Rothery), faze Zintl, faze Laves și combinații intermetalice propriu-zise.

Compușii electronici reprezintă soluții solide dezordonate a căror structură este determinată de raportul dintre numărul electronilor de valență și numărul total al atomilor din formulele lor chimice (regula lui Hume — Rothery). Compușii electronici cristalizează în 3 tipuri de structuri, notate curent prin β, γ și ε. Tabelul II.22 însumează caracteristicile structurale ale acestor compuși.

Tabelul II.22

Compuși electronici

Faze	Structura	Nr. electroni / Nr. atomi	Exemple
β	cub cu interior central	3 : 2	AgCd, Cu_3Al, Cu_5Sn
γ	structură cubică particulară cu 52 atomi în celulă	21 :13	Ag_3Zn_8, Mn_5Zn_{21}, Ni_5Cd_{21}
ε	hexagonal compact	7 : 4	$CuBe_3$, Au_3Sn, $FeZn_7$

Examinînd formulele date pentru exemplificare, rezultă că numărul electronilor de valență după Hume — Rothery corespunde grupei din Sistemul Periodic, metalelor din grupa VIII atribuindu-li-se valența zero.

Fazele Zintl reprezintă structuri identice cu cele ale fazelor Hume — Rothery dar care nu respectă raporturile indicate în tabelul II.22 (de exemplu : LiAg, MgTl etc.).

Fazele Laves reprezintă aliaje binare a căror structură este determinată de dimensiunile relative ale atomilor metalelor constituente. Sînt trei tipuri structurale mai importante $MgCu_2$ — fig. II.89 (structură cubică de tip diamant a atomilor de magneziu în care 4 octanți sînt ocupați alternativ de grupe tetraedrice ai atomilor de Cu); $MgZn_2$ — fig. II.88 (structura atomilor de magneziu de tip wurtzit) și $MgNi_2$ (un politip al structurilor precedente în care repetarea straturilor are periodicitatea 4). Combinațiile intermetalice propriu-zise au compoziția determinată de valențele uzuale ale metalelor respective. Caracterul lor de compuși chimici propriu-ziși se evidențiază prin metode roentgenostructurale sau prin analiză termică (de exemplu Mg_2Si, Mg_2Pb etc.).

Pentru a explica diversitatea compușilor intermetalici, Pauling introduce noțiunea de valență metalică — W — a cărei valoare a determinat-o pe baza proprietăților fizice ale metalelor. După datele lui Pauling valența metalică crește de-a lungul unei perioade mari (odată cu numărul grupei) de la 1 la 6, această valoare corespunzînd și elementelor din grupa VIII. De la grupa I *b* valența metalică scade odată cu creșterea numărului de ordine, metalele corespunzătoare avînd valori fracționare ale valenței (Cu — 5,56, Zn — 4,56 etc).

Semnificația fizică a acestei valențe rezidă în interpretarea legăturii metalice de către metoda legăturii de valență și anume o legătură covalentă delocalizată care alunecă spre toate vîrfurile poliedrului de coordi-

nare și numai spre aceste direcții. Densitatea de electroni dintre atomi depinde astfel de numărul de electroni periferici ai atomului.

Concluzia că tăria legăturii metalice este determinată în mod direct de numărul și de localizarea electronilor periferici rezultă identic și din teoria benzilor de energie.

Să comparăm de exemplu două metale, unul alcalin având un electron periferic s, cu structura cubică centrată intern, și altul bivalent cu 2 electroni periferici s, având o structură compactă. Banda de valență formată din n nivele, corespunzînd la n particule, va fi ocupată în proporție de 1/2 — conform principiului lui Paul — în cazul metalului alcalin și în întregime în cazul metalului bivalent. Luînd în considerare numărul direcțiilor în care se distribuie electronii de legătură, rezultă o densitate cu 33% mai ridicată în cazul metalelor bivalente ce explică legătura mai puternică a acestora, exprimată prin duritatea și temperatura lor de topire mai ridicată.

Energia de rețea a structurilor metalice poate fi considerată ca energia necesară separării la infinit a ionilor metalici de electroni adică să reprezinte suma energiei de ionizare și a căldurii de sublimare. Pe baza acestui model ionic Haber și Thomson propun pentru energia de rețea o variantă a rețelei valabile pentru rețele ionice $U = \frac{Ne^2\alpha}{r_0}\left(1-\frac{1}{m}\right)$, unde coeficientul de repulsie calculat din date de compresibilitate are valoarea $m = 3$.

II.5.4. Polarizarea în rețele cristaline

Dependența distanțelor internodale de coordinanță arată că ipoteza conform căreia particulele unei rețele nu exercită nici o influență una asupra celeilalte este o aproximație foarte grosieră.

Interacțiunea unor particule de natură diferită în rețele cristaline se manifestă prin apariția unor legături cu caracter intermediar între tipurile fundamentale de legătură. Deformarea unei covalențe prin apariția unei ionicități a legăturii a fost descrisă în capitolul precedent, prin electronegativitatea ionilor.

Un model similar, în esență dezvoltat de Born, Fajans și Goldschmidt, reprezintă caracterul intermediar al unei legături între relația ionică pură și covalența pură prin polarizarea reciprocă a ionilor.

Prin polarizare se înțelege modificarea simetriei sferice a norului electronic al unei particule sub acțiunea unei alte particule. Ca urmare a polarizării centrul de greutate al sarcinilor pozitive (nucleul) și negative (învelișul de electroni) al particulei se distanțează, particula devenind un dipol cu momentul electric $\mu = e.d.$ (e — sarcina, d — distanța între centrele de greutate ale sarcinilor electrice). Valoarea momentului electric este proporțională cu intensitatea E a cîmpului electric în care se găsește particula: $\mu = \alpha E$. Coeficientul de proporționalitate α se numește polarizabilitatea particulei. Conform acestei reprezentări, ca urmare a interacțiunii a două particule cu sarcini diferite (un cation și un anion) va avea loc o deformare a învelișului electronic al particulei cu polarizabilitate mai mare (anionul) în sensul creșterii densității electronice spre cation, ceea ce echivalează, după cum s-a mai arătat, cu apariția unei componente covalente a legăturii.

Trebuie să menționăm că reprezentarea interacțiunilor dintre ioni cu ajutorul acestei noțiuni are doar o valoare calitativă. Ea este însă deosebit de intuitivă și de un real ajutor în sistematizarea combinațiilor ionice care reprezintă cea mai importantă categorie de compuși anorganici.

Orice particulă se poate caracteriza prin mărimea influenței pe care o exercită asupra simetriei norului electronic al altor particule, deci prin acțiunea sa polarizantă și prin mărimea influenței pe care o suferă din partea altor particule, adică prin polarizabilitatea sa α.

După Goldschmidt capacitatea de polarizare a unei particule se poate exprima prin valoarea $\frac{ze}{r^2}$, unde ze reprezintă sarcina iar r — raza ionului.

Creșterea sarcinii pozitive a unei particule și micșorarea dimensiunilor acesteia duc la creșterea capacității de polarizare, iar creșterea dimensiunilor unei particule și a sarcinii sale negative duce la creșterea polarizabilității sale. Polarizabilitatea unei particule depinde și de structura electronică a acesteia. Astfel ionii cu un înveliș exterior de 8 electroni sînt mai puțin polarizabili și mai puțin polarizanți decît ionii cu înveliș exterior de 18 electroni, iar cationii cu înveliș exterior incomplet au o capacitate de polarizare foarte ridicată.

La structura identică a învelișurilor electronice putem stabili serii de ioni în care variația polarizabilității este paralelă cu variația sarcinilor ionice. Astfel polarizabilitatea scade în seria $O^{2-} > F^- > Ne > Na^+ > Mg^{2+} > Al^{3+} > Si^{4+}$ paralel cu creșterea capacității polarizante.

Stabilirea unei interacțiuni de polarizare în rețele cristaline poate avea consecințe structurale importante manifestate prin micșorarea razelor particulelor, scăderea cifrei de coordinație, modificarea tipului structural.

Un exemplu tipic al interacțiunii dintre un cation puternic polarizant și un anion polarizabil, evidențiat prin scurtarea distanțelor între particule, este oferit de ionul de carbonat, alcătuit (formal) din „cationul" C^{4+} și anionul O^{2-}. Lungimea legăturii C—O din CO_3^{2-} este de 1,26 Å, pe cînd doar raza ionului O^{2-} este de 1,40 Å.

Fenomenele de polarizare au un rol important în stabilirea unui sau altui tip de rețea. Astfel oxizii alcalino-teroși: CaO, SrO, BaO (alcătuiți din cationi puternic polarizanți și anionul de O^{2-} polarizabil) au raportul $r_c/r_a = 0{,}80,\ 1{,}08,\ 0{,}96$. Acești oxizi cristalizează în rețele de tipul NaCl cu număr de coordinație egal cu 6 în locul cifrelor 8 sau 12 care ar corespunde mărimii raportului.

Fenomenele de polarizare pot să ducă la imposibilitatea existenței în stare solidă a unor combinații cum ar fi iodura cuprică. Datorită deformării învelișului electronic al ionilor de iod, combinația CuI_2 se descompune formîndu-se I_2 și CuI, în care, prin micșorarea sarcinii cationului, efectele de polarizare sînt diminuate și combinația devine stabilă. Același lucru se poate realiza mărind raza cationului prin complexarea acestuia, cu amoniac de exemplu. Combinația ce rezultă — iodura tetraaminocuprică — $[Cu(NH_3)_4]I_2$ — este pe deplin stabilă în condiții obișnuite.

Cele trei exemple prezentate indică existența unor situații diferit de polarizare în funcție de tipul combinației studiate.

Astfel în oxizii alcalino-teroși polarizarea este simetrică în jurul fiee cărei particule, ca atare singurul efect este scăderea cifrei de coordinație prin creșterea gradului de covalență a legăturii.

În $CaCO_3$ polarizarea anionului rețelei este asimetrică, un ion de carbon C^{4+} datorită sarcinii pozitive mari și razei mici avînd o acțiune polarizantă mult mai mare decît ionul de Ca^{2+}. Ca rezultat învelișul de electroni a O^{2-} va fi deformat spre C^{4+}, cu alte cuvinte densitatea electronică se localizează în principal de-a lungul legăturii C—O. Întrepătrunderea orbitalilor de valență a celor doi ioni duce la micșorarea distanței cu formarea unei legături covalente.

Polarizarea simetrică apare deci ca un caz particular al polarizării asimetrice, cînd asupra unui anion se exercită acțiuni polarizante egale, din direcții opuse. Dacă particulele sînt diferite, polarizarea de semn opus celei induse de un cation de referință se numește contrapolarizare.

Raționamentul de mai sus arată că prin polarizarea reciprocă a particulelor se pot interpreta structurile posibile, formate de particule diferite chiar dacă ionii respectivi nu au o existență reală în rețele. Reprezentarea în primă aproximație a tuturor particulelor unei rețele prin ioni simpli, formali sau reali, și aprecierea interacțiunii dintre ele pe baza sarcinii și dimensiunii permit obținerea unor concluzii utile deși pur calitative, asupra structurii probabile a compusului.

Reprezentarea interacțiunilor dintre particulele rețelei prin polarizare permite explicarea intuitivă a unei serii de observații experimentale. Pentru exemplificare vom analiza variația stabilității rețelelor cristaline pentru unele combinații ale elementelor alcalino-pămîntoase care au aceeași structură. Astfel, în afara BeO care prezintă o rețea de tipul wurtzitei, oxizii de magneziu, calciu, stronțiu și bariu au o structură de tipul clorurii de sodiu. Temperaturile de topire a acestor patru oxizi din urmă scad regulat de la MgO spre BaO odată cu creșterea razei ionului metalic.

	MgO	CaO	SrO	BaO
$T_{top.}$	2800°C	2570°C	2430°C	1923°C

Variația prezentată se explică prin scăderea capacității de polarizare a cationului ceea ce echivalează cu o slăbire relativă a tăriei legăturii, datorită creșterii razei la sarcină constantă.

În seria carbonaților $MeCO_3$, temperatura de disociere ($p_{CO_2} = 1$ atm) variază în sens invers.

	$MgCO_3$	$CaCO_3$	$SrCO_3$	$BaCO_3$
T_{dis}	450°C	897°C	1258°C	1400°C

Deși aparent contradictorie, această evoluție este în deplină concordanță cu seria precedentă întrucît o acțiune polarizantă mai puternică a cationului metalic ce duce la întărirea legăturii Me—O corespunde la slăbirea legăturii C—O și prin urmare la favorizarea descompunerii cu eliberare de CO_2.

Acțiunea contrapolarizantă a cationilor bivalenți de rază mică se observă și în rețelele sulfaților, azotaților, ortosilicaților etc. în sensul micșorării stabilității termice (scăderea temperaturii de descompunere sau de topire) odată cu micșorarea razei ionului metalic.

Pentru seria metasilicaților de Ca și Mg dependența stabilității rețelei de raza ionului metalic prezintă din nou evoluția caracteristică struc-

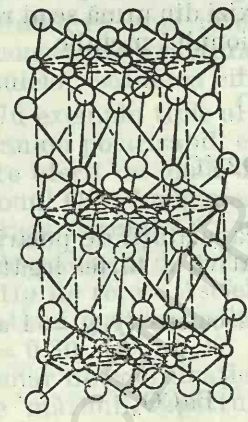
turilor cu polarizare simetrică (oxizi) deşi datorită polarizării asimetrice a anionului (polarizare puternică de către Si^{4+} şi contrapolarizare de Me^{2+}) ar fi fost de aşteptat o comportare similară cu cea a carbonaţilor.

Stabilitatea relativă a reţelelor exprimată prin temperaturile de topire a $Mg_2Si_2O_6$ (enstatit) şi $MgCaSi_2O_6$(diopsid) respectiv prin temperatura de transformare polimorfă a β-$CaSiO_3$ (wollastonit) în α-$CaSiO_3$ (pseudowollastonit) este dată de seria:

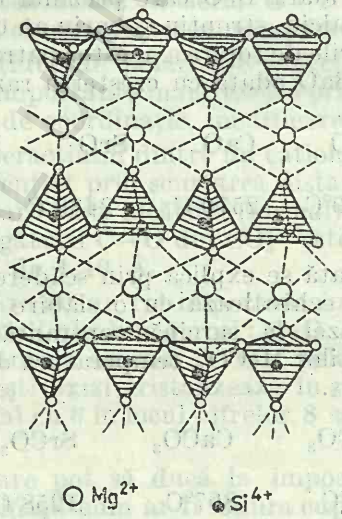
$Mg_2Si_2O_6$	$CaMgSi_2O_6$	β-$CaSiO_3$
1557°C	1291°C	1120°C

Explicaţia acestei variaţii este oferită de examinarea structurii celor 3 compuşi, care este de tipul prezentatîn fig. II.46. Din figură se observă că ionul metalic uneşte cele 2 lanţuri macromoleculare astfel că datorită simetriei de polarizare a ionilor de oxigen din lanţul Si—O—Me—O—Si întărirea prin polarizare a legăturii Me—O corespunde la unirea într-un ansamblu mai puternic legat a macroanionilor formaţi din siliciu şi oxigen.

În reţelele compuşilor de tip AB_2 sau mai complexe, interacţiunile de polarizare pot duce la apariţia structurilor stratificate. Astfel în CdI_2 care conţine un ion puternic polarizabil I^- şi unul puternic polarizant



II.45. Reţeaua CdI_2.



II.46. Structura clinoenstatitului.

Cd^{2+} dimensiunea relativă a particulelor indică poliedrele de coordonaţie CdI_6 şi ICd_3. Polarizarea puternică a I^- de către Cd^{2+} determină scurtarea distanţelor Cd—I cu menţinerea simetriei poliedrului CdI_6. Reţeaua avînd un singur fel de cation, acţiunea contrapolarizantă a unui alt ion de cadmiu ar trebui să asigure simetria pentru poliedrul ICd_3. Existînd însă un număr dublu de anioni faţă de cationi, scurtarea distanţelor Cd—I determină intercalarea între 2 ioni de Cd, a 2 ioni de I şi asimetria poliedrului CdI_3. Rezultă astfel o structură în straturi (fig. II.45) în care tăria legăturilor este mult mai mare în interiorul uni strat, faţă de cel între două straturi.

Rețeaua poate fi deci reprezentată ca fiind formată din macromolecule bidimensionale indefinite, unite prin legături van der Waals.

O asemenea stratificare a rețelei nu este caracteristică doar pentru cele ionice.

Orice colectivizare a electronilor de legătură după două direcții ale unui plan determină apariția structurilor stratificate. Spre exemplu, în structura grafitului (vezi fig. II. 132) colectivizarea electronilor π ai carbonului după planul poliedrului de coordinare (triunghiuri echilateral CC_3) determină formarea unor macromolecule plane unite între ele prin legături reziduale.

Există de asemenea posibilitatea ca electronii să se colectivizeze de-a lungul unei singure direcții, respectiv ca orientarea legăturilor să se realizeze după o singură direcție. Rezultă o structură în lanțuri indefinite, rețeaua fiind alcătuită deci din macromolecule liniare unite prin legături reziduale sau alte tipuri de legături mai slabe decît cele din interiorul lanțurilor (fig. II.46).

Fig. II.46 prezintă structura cu organizare liniară a clinoenstatitului $MgSiO_3$. Se observă că lanțurile sînt formate din tetraedrii SiO_4 cu legătură puternică în urma interacțiunii de polarizare între Si^{4+} și O^{2-} iar șirurile de tetraedri sînt unite prin octaedrii MgO_6. Legăturile ionice Mg—O, deci și legăturile dintre șiruri, sînt mult mai slabe în comparație cu legătura Si—O după cum rezultă din lungimea lor sau din aplicarea regulii valenței electrostatice.

$$p_{Si^{4+}} = \frac{4}{4} = 1 \quad p_{Mg^{2+}} = \frac{2}{6} = \frac{1}{3}$$

Rețelele homodesmice au o dezvoltare tridimensională egală, adică intensitatea legăturilor după trei direcții este aceeași (vezi fig. II.40.) În cazul rețelelor heterodesmice există însă două posibilități de realizare a intensității egale tridimensionale a legăturilor.

Situația cea mai frecventă corespunde organizării analoage ca în cazul rețelelor homodesmice, adică grupările rezultate în urma interacțiunii de polarizare au rol de particule de sine stătătoare în rețeaua cristalină. Aranjamentul este mai mult sau mai puțin compact după gradul de covalență al legăturilor între cationul și anionul complex al rețelei.

Pentru exemplificare, în fig. II.47 este prezentată rețeaua heterodesmică a $ZrSiO_4$. În această structură interacțiunea între tetraedrii de SiO_4 și ionii de Zr^{4+} este ionică, tetraedrul avînd deci rol de nod al rețelei complexe.

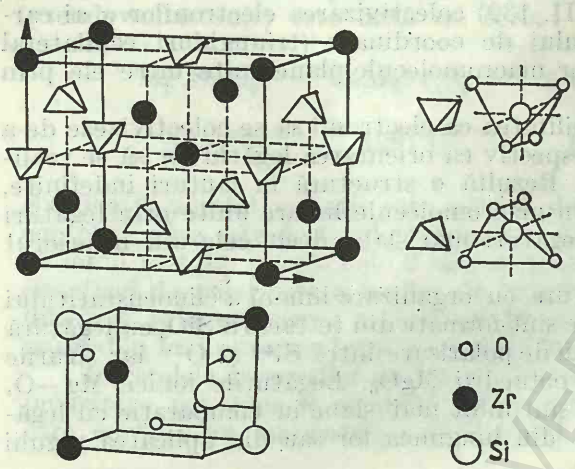
Un alt tip de organizare tridimensională se diferențiază de acesta prin distribuția legăturilor mai intense — analog cu rețelele stratificate sau în lanțuri — numai între anumite particule ale rețelei.

Distribuția legăturilor este însă tridimensională formîndu-se deci un „schelet" al particulelor unite prin legăturile mai intense, restul particulelor plasîndu-se în interiorul scheletului conform simetriei golurilor și a mărimii lor. Un exemplu pentru această organizare este oferit de feldspați — aluminosilicați alcalini și alcalinino-pămîntoși $Me^{I}[AlSi_3O_8]$ respectiv $Me^{II}[Al_2Si_2O_8]$ — în structura cărora se recunoaște un schelet format din tetraedrii SiO_4 și AlO_4 (fig. II.48).

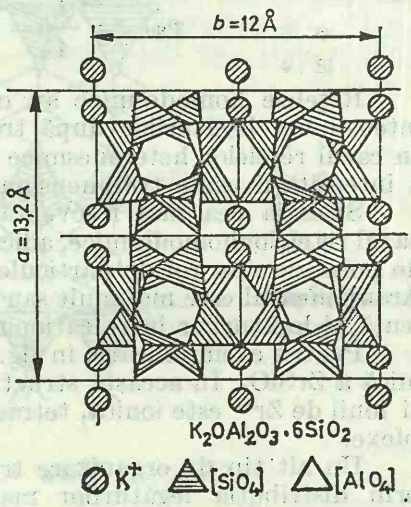
Legătura în interiorul scheletului are un caracter pronunțat covalent datorită interacțiunilor de polarizare iar ionii alcalini sînt legați prin legătură ionică mai slabă după vîrfurile poliedrului de coordinare KO_{10}.

Formarea scheletului tridimensional se întîlneşte la un număr redus de combinaţii şi numai pentru compuşi ai elementelor capabile să realizeze concatenarea tridimensională a unităţilor structurale de bază (C, Si).

Reţelele interstiţiale se apropie de acest tip de organizare întrucît ele sînt formate dintr-o reţea metalică tipică în golurile căreia se plasează par-



II.47. Structura $ZrSiO_4$.



II.48. Structura ortozei — $KAlSi_3O_8$.

ticule de natură diferită fără o modificare esenţială a distribuţiei de sarcină caracteristică reţelei metalice.

Tabelul II.23 cuprinde exemple din clasele mai importante de structuri heterodesmice cu indicarea legăturii dominante şi a modului de distribuire a legăturilor mai intense în structura cristalină.

Reprezentările prin polarizare permit explicarea unor modificări structurale care au loc la încălzirea unei substanţe cristaline.

În reţelele cristaline ionii efectuează mişcări de vibraţii continue în jurul unui punct fix. Cu ridicarea temperaturii amplitudinea acestor vibraţii creşte. Această creştere a amplitudinii vibraţiilor face ca anionii

să ajungă mai mult în sfera de acțiune a cationilor fiind astfel mai puternic polarizați de aceștia.

Polarizarea suplimentară care apare datorită acestui fenomen poate fi la un moment dat suficient de mare pentru a produce o atracție unilaterală a anionilor ducînd final chiar la o schimbare a structurii rețelei cristaline.

Aceasta se observă spre exemplu la ortosilicatul de calciu $2CaO \cdot SiO_2$ (belit), care prezintă mai multe forme polimorfe. Încălzind forma γ, alcă-

Tabelul II 23

Clasificarea compușilor heterodesmici după natura legăturilor chimice predominante și modul de organizare a structurii

Legătură / Mod de organizare	ionică	covalentă	metalică	van der Waals
Structuri mai mult sau mai puțin compacte	Na_2SO_4 Ca_2SiO_4 $CaCO_3$	FeS_2, NiAs	Zn Cd Hg Sn	O_2, H_2 HCl Sulf Compuși organici
Structuri constituite din lanțuri infinite	Piroxeni Amfiboli	—	Se Te Sb_2S_3	Celuloză Cauciuc Proteine fibroase
Structuri constituite din straturi infinite	Mice Ghips	—	As Sb Bi MoS_2	Grafit CdI_2 Macromolecule plane
Structuri cu „schelet" tridimensional	Feldspați Zeoliți	—	Compuși interstițiali (TiC, ZrB_2)	Proteine „globulare"

tuită din grupe structurale $[CaO_8)]$ la o temperatură peste 850°C (pînă la care este stabilă) ea trece în forma α' avînd grupe structurale $[CaO_6]$. Forma α' este stabilă pînă la aproximativ 1420°C cînd se transformă în forma α cu grupe structurale $[CaO_4]$.

II.6. Relații de înrudire cristalochimică

Orice clasificare a structurilor cristaline se bazează în ultimă instanță pe stabilirea unor tipuri structurale caracteristice unei categorii largi de compuși. S-a arătat astfel că o serie de combinații ca NH_4F, AgI, CdS, BeO, ZrO au structura definită prin dispoziția spațială a particulelor nodale după tipul wurtzitului (fig. II. 54), iar CaO, SrO, BaO, KCl, MgS, CaS, SrS, BaS, PbS, SCN, TiC, ZrC etc. au o rețea analoagă ca a clorurii de sodiu (fig. II.56). Se înțelege astfel prin tip structural un anumit aranjament al unui număr de specii atomice (ionice) definit prin pozițiile relative ale centrelor de greutate în raport cu un paralelipiped.

Totalitatea speciilor cristaline care se definesc prin același tip structural se numesc izotipe, iar relația de înrudire între aceste specii — izotipie.

După Laves, pentru ca între două specii cristaline să existe o relație de izotipie este necesar ca să prezinte o analogie a formulelor brute ale dimensiunilor reticulare și aceeași grupă spațială.

Aceste condiții duc implicit la identitatea poliedrelor de coordinare a tuturor speciilor de particule nodale și astfel la condiția de bază pentru apariția izotipiei — dimensiunile relative ale particulelor prezente în două structuri izotipe, adică raporturile r_c/r_a trebuie să fie identice sau foarte apropiate. Dimensiunile absolute ale particulelor și caracterul legăturilor chimice nu condiționează relația de izotipie între două structuri.

Comparînd structura diamantului și a blendei (fig. II.,52 și II.53), structura corindonului (fig. II.59) cu a ilmenitului se observă că și aceste structuri prezintă un grad mare de asemănare, diferența constînd în numărul speciilor atomice prezente în celula elementară.

Diferențele determinate de faptul că în diamant toate nodurile sînt ocupate de atomi identici, în timp ce la blendă de două specii, sau că în structura corindonului avem un singur cation Al^{3+} în timp ce în ilmenit 2 (Fe^{2+}, Ti^{4+}), nu influențează poliedrii de coordinație, dar modifică grupa spațială.

Relațiile de înrudire cristalochimice între exemplele citate se definesc prin noțiunea de homeotipie. Cristalele homeotipe prezintă deci poliedri de coordinare identici și cu o asamblare identică în celula elementară, dar se diferențiază prin grupa spațială ca urmare a ocupării nodurilor de particule neechivalente.

O altă categorie de relații de homotipie se stabilește între structuri cu formule brute identice, dar în care simetria rețelei este puțin modificată prin deformare din motive de ordin geometric.

Astfel tipul structural al perowskitului (fig. II.40) se prezintă în forma teoretică doar la $BaTiO_3$. În cazul $CaTiO_3$ (perowskitul propriu-zis) raza ionului de calciu este prea mică pentru cifra de coordinație 12 și rețeaua se deformează prin turtire, devenind monoclinică.

Tot prin relații de homeotipie se pot defini analogiile structurale a două rețele în care există deosebiri în ocuparea rețelei parțiale a cationilor sau anionilor cu păstrarea nemodificată a celeilalte rețele.

Astfel $Ce_2(WO_4)_3$ este homeotip cu $CaWO_4$ iar Li_3PO_4 cu $MgSiO_4$ (fig. II.66). În ambele cazuri, rețeaua anionică se păstrează nemodificată ($CaWO_4$ este izotip cu NaCl), dar rețeaua cationică în $Ce_2(WO_4)_3$ are 1/3 din golurile octaedrice neocupate în timp ce în cazul Li_3PO_4 sînt ocupate și alte goluri octaedrice ale rețelei anionice decît în forsterit.

Tipurile structurale care nu prezintă nici o analogie cristalochimică se numesc heterotipe. Relația de heterotipie între două sau mai multe structuri corespunzînd aceleiași compoziții chimice (deci care aparțin unei anumite combinații chimice) se numește polimorfism. Astfel structurile heterotipe: cuarț, cristobalit, tridimit reprezintă modificații polimorfe ale SiO_2, iar diamantul și grafitul modificații polimorfe ale carbonului.

Relațiile de înrudire cristalochimice mai avansate în raport cu izotipia determină asemănări în morfologia cristalelor și în proprietățile lor de creștere.

Astfel două cristale izotipe ale căror structură este caracterizată prin legături de același fel, iar particulele nodale au dimensiunile absolute apropiate și prezintă interacțiuni de polarizare asemănătoare sînt homeomorfe.

Cristalele homeomorfe, alături de analogiile structurale determinate de relațiile izotipe prezintă forme cristalografice asemănătoare, formează cristale mixte într-o anumită proporție limitată și au proprietatea de creștere orientată după fețele celuilalt cristal (epitaxie).

Astfel $CaCO_3$ este homeomorf cu $NaNO_3$. Ambele substanțe prezintă structura ilustrată în fig. II.63, cristalizează sub formă de romboedri, iar dacă pe o față de romboedru a calcitului se așază o picătură dintr-o soluție saturată de $NaNO_3$, cristalul format prin evaporarea soluției se orientează cu o față de romboedru paralelă cu cea a $CaCO_3$. Relații de homeomorfie mai există între halogenurile alcaline; carbonații de magneziu, fier (II), zinc, mangan pe de o parte și carbonații de: Pb, Sr, Ba de pe altă parte etc.

Cel mai înalt grad de înrudire cristalochimică este reprezentat de relația de izomorfie.

II.6.1. Izomorfia

Două sau mai multe substanțe cristaline sînt izomorfe atunci cînd particulele lor constitutive îndeplinesc alături de condițiile necesare relației de homemorfism și condiția ca dimensiunile absolute ale particulelor să fie identice sau foarte apropiate (cu o diferență de maximum 15 %).

Întrucît izomorfismul presupune îndeplinirea cumulativă a condiției specifice acestei relații de înrudire cristalochimică ($r_{A_1} = r_{A_2}$; $r_{B_1} = r_{B_2} \ldots$) cu cele ale homeomorfismului și proprietățile cristalelor izomorfe vor include pe cele ale cristalelor homeomorfe alături de alte proprietăți specifice.

Astfel două substanțe izomorfe sînt izotipe (adică au același tip structural, grupă spațială etc.); sînt homeomorfe (cristalizează sub aceleași forme cristalografice) dar mai posedă proprietatea de sincristalizare, adică de cristalizare sub forma unei faze unice omogene din soluție saturată sau topitură și de asemenea prezintă capacitatea de creștere din soluția saturată a celeilalte specii.

Astfel din topitura unui amestec de NaCl și KCl — substanțe homeomorfe — cristalizează la răcire un amestec al celor două specii cristaline, în timp ce din topitura unui amestec de KCl cu RbCl — izomorfe — cristalizează o singură fază cristalină care prezintă o rețea în care pozițiile cationice sînt ocupate statistic de Rb^+ și K^+. Diferența de comportare a celor două perechi de cloruri se explică prin razele ionice ale cationilor, mult diferite între Na^+ și K^+ (0,98 față de 1,36) și apropiate între K^+ și Rb^+ (1,33 față de 1,49 adică o diferență sub 15 %).

Creșterea unui cristal în soluția saturată a unei alte substanțe cristaline, izomorfă, poate fi observată cu ușurință în cazul alaunilor — sulfați dubli de formula $Me^{I}Me^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Dacă se introduce de exemplu un cristal de alaun de crom și potasiu — $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ — ciuntit la vîrf în soluție saturată de $KAl(SO_4)_2$ cristalul se reface („se vindecă"). Acest cristal introdus mai departe într-o soluție de alaun de fier și potasiu o să crească mai departe obținîndu-se astfel cristale omogene tricolore.

Formarea cristalelor mixte omogene corespunde din punct de vedere structural formării rețelelor mixte. Caracterul infinit al unei rețele face

ca sincristalizarea a două structuri să corespundă substituirii reciproce a particulelor unei specii în rețeaua celeilalte specii cristaline. În acest mod, gradul de înrudire cristalochimică poate fi corelat cu capacitatea particulelor de a se substitui reciproc în rețelele cristaline.

Substituția izomorfă a unei particule a rețelei cu o altă particulă este condiționată de dimensiunea lor (diferența să nu depășească 15 %) și de proprietățile lor de polarizare. Dacă particulele sînt identice sau foarte apropiate din punctul de vedere al acestor proprietăți, substituția nu modifică tipul structural.

Formarea cristalelor mixte între două substanțe diferite nu este condiționată de o relație de izomorfism între cele două structuri. Astfel pot forma cristale mixte (sau „soluții solide") și substanțe homeotipe ca: γ - Al_2O_3 și $MgAl_2O_4$ și chiar heterotipe ca Li și Mg metalic.

γ - Al_2O_3 prezintă o structură de tipul spinel (fig. II.60), în care locurile ocupate de ionul de magneziu sînt vacante. Formarea cristalului mixt corespunde din punct de vedere structural formării unei rețele spinelice în care golurile tetraedrice ocupate reprezintă mai puțin de o optime din totalul golurilor de acest fel.

Li cristalizează în rețeaua cubică centrată intern, iar Mg în rețea hexagonal-compactă. Diferența mică a razelor atomice (vezi fig. II.39) permite ca fiecare rețea în parte să permită includerea în poziții nodale a celeilalte specii de particule în limite destul de largi.

Posibilitatea de substituție izomorfă între două specii de particule cu formarea de cristale mixte se numește și *„diadochie"*. O diadochie nu este o necesitate principială. Unele elemente sînt diadoche în anumite specii cristaline, dar nu sînt în alte specii. Un exemplu concludent este reprezentant prin perechea Fe și Zn.

În fierul metalic Fe și Zn nu sînt diadoche, în ZnS prezintă diadochie limitată, în FeS nu sînt diadoche și nici în wilemit (Zn_2SiO_4), iar între $FeCO_3$ și $ZnCO_3$ se observă din nou o largă miscibilitate (diadochie nelimitată).

Laves propune următoarea clasificare a substituțiilor în rețelele cristaline:

1. *Substituția simplă* reprezintă înlocuirea unei particule printr-o altă particulă de aceeași valență și dimensiuni apropiate. Grupele de particule care prezintă proprietatea de a se substitui reciproc alcătuiesc serii izovalente, iar structurile corespunzătoare formează serii izomorfe izovalente.

Seriile izovalente mai importante sînt:

a) K^+, Rb^+, Cs^+
b) Cu^+, Ag^+
c) Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+} Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}
d) Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}
e) Al^{3+}, Ti^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Fe^{3+}
f) As, Sb, Bi (la aceeași cifră de oxidare)
g) Cr, Mo, W (la aceeași cifră de oxidare).

Seriile izomorfe izovalente mai importante sînt:

— seria spinelilor AB_2O_4; unde A reprezintă Fe^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+} Zn^{2+} care se pot substitui reciproc în mod nelimitat iar B = Al^{3+} care se poate substitui parțial cu ioni trivalenți de Fe^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+} V^{3+}, Ti^{3+};

— seria apatitului $Ca_5(PO_4)_3X$, unde X reprezintă ioni de F^-, Cl^-, OH^-;

— seria alaunilor $AB(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, unde A reprezintă ionii monovalenți K^+ sau NH_4^+, iar B ionii trivalenți Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+} etc.;

— seria olivinei Me_2SiO_4, unde Me = Fe^{2+}, Mg^{2+} și Mn^{2+};

— seria carbonaților romboedrici: $MeCO_3$ unde Me reprezintă Fe^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Ca^{2+};

— seria carbonaților rombici: $MeCO_3$, Me fiind Ca^{2+}, Sr^{2+} Ba^{2+} sau Pb^{2+}.

2. *Substituția cuplată* este o substituție heterovalentă în care are loc o diadochie între specii de ioni cu sarcini diferite, astfel încît pentru atingerea neutralității electrice devine necesară o nouă înlocuire.

Pentru ca o substituție cuplată să ducă la o serie izomorfă este necesar ca perechile să fie astfel alcătuite, încît ionul cu sarcină mai mică dintr-o grupă să se poată substitui izomorf cu ionul cu sarcină mai mare din grupa cealaltă (asemenea ioni se găsesc pe diagonalele Sistemului Periodic) sau ca volumul perechilor să fie același.

Grupele mai importante care formează serii izomorfe prin substituție cuplată sînt:

$$Mg^{2+}Si^{4+} \leftrightarrow Al^{3+}Al^{3+}$$

$$Na^{+}Si^{4+} \leftrightarrow Ca^{2+}Al^{3+}$$

$$Li^{+}Fe^{3+} \leftrightarrow Mg^{2+}Mg^{2+}$$

$$K^{+}Si^{4+} \leftrightarrow Ba^{2+}Al^{3+}$$

O serie izomorfă naturală deosebit de importantă, formată prin substituție cuplată, este aceea a feldspaților plagioclazi. Această serie are ca termeni extremi: albitul $Na[AlSi_3O_8]$ și anortitul $Ca[Al_2Si_2O_8]$, termenii intermediari formîndu-se prin substituția cuplată a grupelor $Na^{+}Si^{4+}$ cu $Ca^{2+}Al^{3+}$.

Într-o serie izomorfă, proprietățile fizice variază continuu între cele ale termenilor extremi după cum rezultă din tabelul II. 24, pentru seria feldspaților plagioclazi.

Tabelul II.24

Seria izomorfă a feldspaților triclinici

Mineralul	Compoziția chimică	Greutatea specifică	Punct de topire
Albit (Ab)	$Na[AlSi_3O_8]$	2,61	1080°C
Oligoclaz	Ab_4An_1	2,64	1320°C
Andezin	Ab_3An_2	2,67	1358°C
Labrador	Ab_2An_3	2,70	1435°C
Bytownit	Ab_1An_4	2,73	1489°C
Anortit (An)	$Ca[Al_2Si_2O_8]$	2,76	1532°C

3. *Substituția aditivă* este o substituție simplă cuplată cu introducerea unor particule suplimentare în golurile rețelei.

Un exemplu concludent îl reprezintă sistemul γ-Al_2O_3 — $MgAl_2O_4$. Dacă pornim de la γ-Al_2O_3, la care numai o parte din pozițiile cationice ale structurii spinelice sînt ocupate, atunci în urma substituției se ocupă și golurile tetraedrice cu ioni de legătură.

4. *Substituție substractivă*. Expresia „substractiv" — adică prin scădere — poate fi ușor ilustrată, dacă urmărim formarea cristalelor mixte între γ-Al_2O_3 și $MgAl_2O_4$ pornind de la spinel. Prin substituție numărul pozițiilor cationice ocupate scade, ceea ce formal corespunde evacuării unor cationi din structură.

5. *Substituție de divizare*: Prin divizare se înțelege un fenomen de defect structural caracterizat prin faptul că un număr de particule condiționat stoechiometric este repartizat pe un număr mult mai mare de poziții reticulare.

Formarea cristalelor mixte prin substituție de divizare se poate observa în sistemul AgBr — CuBr: AgBr cristalizează după tipul NaCl cu $a_0 = 5{,}76$ Å, iar CuBr după tipul ZnS cu $a_0 = 5{,}68$ Å. Ambele structuri cristaline prezintă o împachetare cubică compactă a ionilor de Br, unde parametrii diferă cu numai 1,5 %. Experimental s-a constatat că la temperaturi mai ridicate — circa 230°C — AgBr poate primi în rețea o cantitate însemnată de CuBr (circa 35 % moli). Are loc o substituție Ag^+ prin Cu^+. Aceasta însă nu pe calea unei substituții simple, ci prin divizare, adică ionii Cu^+ intră în golurile tetraedrice ale împachetării de Br^- și simultan se elimină același număr de ioni Ag^+ din golurile octaedrice ale structurii AgBr. Deci în orice moment vor fi atîtea goluri octaedrice neocupate, cîți ioni de Cu^+ se găsesc așezați în goluri tetraedrice. La conținuturi mai mici de Cu este însă posibil ca să aibă loc o substituție simplă, adică ionii de Cu^+ să ocupe golurile octeaedrice eliberate de ionii Ag^+.

Tot prin substituție de divizare se formează cele două structuri spineale (normal și invers) dacă substituția se realizează între două rețele aparținînd la tipuri diferite, ca de exemplu la substituirea Al^{3+} cu Fe^{3+} în cadrul seriei izomorfe $MgAl_2O_4$ (spinel normal) — $MgFe_2O_4$ (spinel invers).

Substituția unei particule de către o altă particulă în rețeaua unui cristal mixt se poate realiza prin două moduri diferite: dezordonat și ordonat.

În cazul substituției dezordonate, particulele diferite din punct de vedere chimic sînt repartizate cu totul neregulat în rețeaua mixtă, ei ocupînd astfel poziții echivalente. Acest mod de substituție este cel mai frecvent și la temperatură mai ridicată poate fi întîlnită la toate sistemele.

Substituția ordonată este condiționată de diferențe ceva mai mari decît limitele substituției izomorfe în dimensiunile particulelor și de anumite raporturi stoechiometrice între cele două particule. În urma acestei substituții cele două specii de particule ocupă poziții proprii, formînd astfel fiecare o rețea parțială. Existența unor raporturi stoechiometrice face ca rețelele mixte ordonate să nu se deosebească structural de rețelele compușilor propriu-ziși. Spre exemplu Au și Cu metalic formează prin cristalizare din topitură rețele mixte de tipul Cu (fig. II.49). În cazul unui amestec Au : Cu = 1 : 3 în nodurile rețelei, ocupate statistic, probabilitatea de a întîlni un atom de cupru este de trei ori mai mare decît pentru aur. Răcind încet topitura, se formează o rețea mixtă în care atomii de Au ocupă col-

ţurile cubului, iar atomii de Cu centrele feţelor. Distribuţia ordonată modifică simetria reţelei care, deşi rămîne cubică, nu mai este de tip F. Această reţea ordonată, care din punct de vedere structural corespunde unei combinaţii intermetalice $AuCu_3$, reprezintă suprastructura reţelei dezordonate.

Relaţiile de înrudire cristalochimică între două substanţe alcătuite din ioni cu proprietăţi chimice apropiate pot fi influenţate de condiţiile exterioare: temperatură şi presiune. Astfel NaCl şi KCl sînt doar homeomorfe la temperaturi scăzute, ele nu formează spre exemplu cristale mixte. La temperaturi apropiate de punctul de topire cele două substanţe devin miscibile în orice proporţie, devenind izomorfe.

II.6.2. Morfotropia

Substituţia unei particule cu alta într-o reţea, astfel încît dimensiunea acestora variază în limite înguste, păstrează neschimbată structura cristalină. Dacă limitele de substituţie se lărgesc într-o măsură oarecare, dar raza particulei ce se substituie rămîne în limitele cerute de păstrarea raporturilor de coordinare în reţeaua în care are loc substituţia, structura se va deforma într-o măsură oarecare (cu modificarea simetriei reţelei) fără însă o reorganizare fundamentală. În această situaţie substituţia nu mai este izomorfă şi devine homeotipă în acord cu relaţiile de homeotipie între structurile rezultate.

Depăşirea limitelor admisibile de variaţie a dimensiunilor relative ale particulelor pentru o anumită cifră de coordinaţie duce la o reorganizare fundamentală a reţelei cu apariţia unui nou tip structural (heterotipie) şi deci la deschiderea unei noi serii izomorfe. Modificarea tipului structural ca urmare a modificării continue a dimensiunii, respectiv proprietăţilor polarizante a particulelor se numeşte morfotropie.

Pentru exemplificare se poate urmări variaţia tipului structural în cadrul compuşilor de tip ABO_3.

Pornind de la $BaTiO_3$ care are o structură ideală de perowskit prin înlocuirea Ba^{2+} cu Sr^{2+} sau Ca^{2+} reţeaua se modifică puţin în sensul deformării ei, poliedrele de coordinare rămînînd aceleaşi. Micşorînd în continuare raza cationului bivalent spre exemplu Fe^{2+} (în ilmenit), structura se reorganizează după tipul corindon, în care ambii cationi sînt coordinaţi octaedric. În reţeaua ilmenitului se poate substitui Fe^{2+}, cu Mg^{+2}, Mn^{2+} etc., obţinînd o nouă serie izomorfă.

Schimbarea cationului tetravalent cu alţii de rază mică duce la creşterea rapidă a capacităţii polarizante şi la modificarea tipului de structură. Astfel în timp ce $CaTiO_3$ prezintă o reţea ionică tipică, $CaSiO_3$ va avea o reţea cu macroanioni liniari, iar $CaCO_3$ o reţea heterodesmică avînd în noduri ioni de Ca^{2+} şi anioni complecşi CO_3^{2-}.

Substituţiile în reţeaua $CaCO_3$ evidenţiază existenţa a două serii izomorfe: seria carbonaţilor romboedrici în care raza cationilor este mai mică decît a Ca^{2+} şi care cristalizează în tipul calcit şi seria carbonaţilor rombici care cristalizează în tipul aragonit, corespunzînd unor cationi mai voluminoşi decît calciul. Cele două serii se numesc izodimorfe întrucît converg în dreptul unui termen comun care cristalizează în ambele. Termenul comun $CaCO_3$ este automorfotrop, întrucît schimbarea heterotipă între cele două serii corespunde dimensiunii cationului propriu Ca^{2+}, care

se găsește la limita de stabilitate a două cifre de coordinație (în raport cu O^{2-} — anionul rețelei).

În acest mod calcitul și aragonitul, structuri heterotipe aparținînd acelei combinații $CaCO_3$, reprezintă modificații polimorfe ale $CaCO_3$.

II.6.3. Polimorfia

Polimorfismul reprezintă o proprietate generală a materiei cristalizate. Modificațiile polimorfe se pot diferenția mai mult sau mai puțin între ele, limitele extreme putînd fi reprezentate pe de o parte de diamant și grafit, iar pe de altă parte de polimorfismul „homeomorf" cînd cele două faze au o structură identică și se diferențiază doar printr-o singură proprietate fizică ca de exemplu la tansformarea $\beta\text{-Fe} \xrightarrow{770°} \alpha\text{-Fe}$ însoțită doar de dispariția proprietăților feromagnetice.

Se pot deosebi următoarele categorii de relații de polimorfism:

1. Modificațiile polimorfe diferă după cifra de coordinație a particulelor în structura cristalină.

Exemple: Diamant ($N.C. = 4$) — grafit ($N.C. = 3$)
aragonit ($N.C. = 9$) — calcit ($N.C. = 6$).

2. Modificațiile polimorfe diferă după tipul împachetării compacte cu păstrarea constantă a cifrei de coordinație. Acest caz particular de polimorfism se numește politipie.

Legat de împachetarea compactă a sferelor rigide s-a arătat că există mai multe modalități de suprapunere a straturilor în care o sferă are 6 vecini. Alternarea straturilor din 2 în 2, adică secvența ABAB, corespunde împachetării hexagonal compacte, iar alternarea din 3 în 3 — secvențe ABC ABC ..., structurii cubice compacte. Modificările polimorfe ale ZnS (fig. II.53, II.54) sînt alcătuite din straturi formate din plane ale atomilor de Zn și S cu coordinarea reciprocă 4. În wurtzit straturile alternează după secvența ABAB, iar în blendă după secvența ABC ABC. Există însă și alte posibilități de împachetare, care au toate simetrie hexagonală ABCB ABBA etc. Wurtzitul prezintă 5 politipuri care diferă între ele prin alternanța straturilor.

Cazuri numeroase de politipie s-a semnalat la carborund (SiC), CdI_2, TiO_2. Astfel cele 3 modificații ale TiO_2 diferă după tipul împachetării; rutilul prezintă o secvență hexagonal compactă, anatasul — cubic compactă, iar broochitul o secvență hexagonală din 4 în 4.

3. Modificațiile polimorfe diferă prin motivul determinat de dispunerea particulelor în celula elementară păstrîndu-se coordinanța și tipul de împachetare.

Exemple pentru acest tip de polimorfism corespund transformării soluție solidă — suprastructură ($AuCu_3$, albit-analbit etc.).

Un exemplu interesant pentru acest tip de polimorfism este oferit de seria izomorfă a feldspaților plagioclazi. S-a arătat că repartizarea cationilor de Si^{+4} și Al^{3+} în centrele tetraedrilor care formează scheletul tridimensional se face astfel încît un tetraedru AlO_4 este cuprins între doi tetraedri SiO_4. Albitul propriu-zis corespunde unei repartiții ordonate a cationilor Si^{4+} și Al^{3+} în scheletul tridimensional, în timp ce modificația sa de temperatură ridicată analbitul — repartizării statistice.

Anortitul avînd raportul $Si : Al = 1 : 1$ nu poate apare decît cu modificația ordonată (suprastructura) pînă la temperatura de topire.

4. Modificațiile polimorfe se deosebesc prin rotația unor grupe structurale.

Modificațiile polimorfe ale SiO_2 care se diferențiază prin unghiurile Si—O—Si formate de centrele a doi tetraedri reprezintă cel mai cunoscut exemplu al acestui tip de polimorfism (fig. II.74).

5. Modificațiile polimorfe diferă prin rotația liberă a particulelor nodale.

Rotația liberă a unor particule nodale complexe mărește simetria structurii, particula cu simetria finită prin rotație imitînd simetria sferică (rotație în mai multe planuri), cilindrică, circulară etc. (spre exemplu NaCN are simetria NaCl).

Combinațiile care prezintă unul sau mai mulți ioni complecși în structură pot prezenta mai multe modificații polimorfe în funcție de numărul particulelor care se rotesc și după numărul direcțiilor după care are loc rotația.

Azotatul de amoniu reprezintă cel mai intuitiv exemplu de acest gen. NH_4NO_3 prezintă 5 modificații polimorfe, notate curent cu cifre romane. Modificația de temperatură joasă V este tetragonală și stabilă pînă la —81°. Ea este tetragonală cu o dispoziție ordonată a grupărilor ionice. Modificațiile IV (stabilă între —18° și +32°) și III (stabilă între 32—84°) sînt rombice și prezintă o orientare statistică a ionilor complecși în raport cu direcțiile cristalografice. Varietatea II stabilă între 84° și 125° este din nou tetragonală, simetria ridicată corespunzînd rotației ionului NO_3^- în jurul axei trigire. Peste 125° (pînă la temperatura de topire) structura devine cubică de tip NaCl ca urmare a rotației libere a ambilor ioni.

II.7. Sistematica structurilor cristaline

Trecerea în revistă a principalelor clase de combinații cristaline pune în evidență marea varietate structurală a cristalelor determinată în principal de complexitatea factorilor care pot influența tipul de rețea. Amplificarea numărului de structuri prin modificațiile polimorfe, din ce în ce mai numeroase în urma investigării domeniilor extreme ale parametrilor termodinamici (temperaturi foarte înalte sau foarte joase cuplate cu presiuni variabile de la vidul foarte înalt la cele de ordinul a zeci și sute de mii de atmosfere), necesită găsirea unor criterii de sistematizare care să permită cuprinderea întregului material experimental existent precum și a rezultatelor cercetărilor actuale sau viitoare.

O substanță cristalină poate fi descrisă prin celula elementară, întocmai cum o substanță gazoasă este definită prin structura moleculelor ei. Structurile cristaline mai pot fi definite prin forma poliedrelor de coordinare respectiv prin tipul de împachetare cu indicarea golurilor care se ocupă, dacă particulele ce alcătuiesc cristalul sînt diferite. Spre exemplu structura majorității compușilor de tip AB poate fi redată prin împachetarea unor sfere rigide. Astfel structura NaCl corespunde așezării cubice compacte a uneia din particule, cealaltă plasîndu-se în golurile octaedrice. În blendă (ZnS) o particulă ocupă 1/2 din jumătatea golurilor tetraedrice a aranjamentului cubic compact, formată de particulele celeilalte specii. Structura CsCl corespunde împachetării cubice simple a uneia din particule, cealaltă fiind plasată în golul cubic al acestei împachetări etc.

Caracterizarea unei structuri prin celula elementară și poliedrele de coordinație pune în evidență natura și proporția particulelor componente, relațiile reciproce de coordinare între acestea, simetria rețelei (sistemul cristalografic) și simetria motivului (clasa de simetrie). Această imagine completă, dar greoaie pentru notarea structurilor cristaline, poate fi redată simplificat prin formulele cristalochimice.

Formula cristalochimică a unei substanțe scoate în evidență caracteristicile structurale esențiale. Pentru obținerea acestei formule se pleacă de la formula stoechimetrică obișnuită care urmează să fie completată cu date asupra caracterului mono-, bi- sau tridimensional al structurii, asupra coordinării reciproce a particulelor și asupra sistemului cristalografic.

Caracterul mono- bi- sau tridimensional al structurii se indică prin simbolurile 1, 2, 3, indicate în stînga formulei ${}^{1}_{\infty}A$. Semnificația acestui simbol este ∞ — macromoleculară (polimer), 1 — liniară (structură în lanț), 2 — plană (structură în straturi), 3 — tridimensională. Sistemul cristalografic se indică la sfîrșitul formulei sub formă prescurtată (tc — triclinic, mo — monoclinic, rb — rombic, tt — tetragonal, tg — trigonal, h — hexagonal, c — cubic).

Cifra de coordinație a unei particule se indică sub formă de exponent în paranteză pătrată la dreapta simbolului particulei considerate. În cazul în care natura particulelor ce coordinează o particulă dată nu este evidentă sau există distanțe variabile pentru particulele identice ale aceleași sfere (în limită de max. 20 %), situația exactă se precizează trecînd ca exponent nu cifra de coordinație ci numărul fiecărui fel de particule cordinate respectiv numărul particulelor corespunzînd fiecărei distanțe sub formă de sumă. Exemple:

${}^{2}_{\infty}C^{[3]}$ h. — Carbon, sistemul hexagonal, structura prezintă straturi infinite în care fiecare atom de carbon este înconjurat de alți trei.

${}^{1}_{\infty}Se^{[2]}$ h. — Seleniu, sistemul hexagonal, structura prezintă lanțuri infinite în care fiecare atom de seleniu are 2 vecini.

${}^{3}_{\infty}C^{[4]}$ c. — Carbon, structură tridimensională infinită în care fiecare atom are 4 vecini.

${}^{3}_{\infty}W^{[8+6]}$c. — Wolfram, cubic, structură tridimensională infinită în care fiecare atom are 8 vecini la o distanță minimă și alți 6 la o distanță ceva mai mare (diferența sub 15 %).

${}^{3}_{\infty}Na^{[6]}Cl^{[6]}$c. — Clorură de sodiu, cubică, structură tridimensională infinită în care fiecare particulă are 6 vecini (Cl^- — 6 ioni de sodiu, Na^+ — 6 ioni de clor).

${}^{3}_{\infty}Ba^{[12]}S^{[4]}O^{[1S+3Ba]}$rb. — Sulfat de bariu, rombic, structură tridimensională infinită în care fiecare ion de bariu este înconjurat cu 12 ioni de oxigen, fiecare ion de sulf — cu 4 ioni de oxigen, iar fiecare ion de oxigen — de 4 ioni (1 sulf și 3 bariu).

De obicei aceste formule se scriu prescurtat în sensul renunțării la prima parte și scrierea împreună a radicalilor acizi, respectiv a ionilor

complecși. Deci formula cristalochimică prescurtată a sulfului de bariu va fi : $Ba^{[12]}SO_4$ rb.

Toți factorii care influențează tipul de rețea pot să constituie baze pentru clasificarea rețelelor. Astfel dacă se clasifică rețelele după felul legăturilor se pot deosebi rețele metalice, covalente sau homeopolare, rețele ionice și rețele moleculare. Această clasificare ține cont de natura legăturii care determină integritatea respectiv existența rețelei respective. În acest cadru $CaCO_3$ sau $NaNO_3$ sînt considerate ca făcînd parte din rețelele ionice deoarece micșorarea intensității legăturii electrostatice dintre particulele componente determină distrugerea rețelei cu toate că legăturile covalente polare din ionul CO_3^{2-} sau NO_3^- sînt neafectate. La fel substanțele ce alcătuiesc molecule tipice F_2, Cl_2, Br_2, substanțele organice, sînt considerate ca făcînd parte din categoria rețelelor moleculare sau reziduale, întrucît existența rețelei este condiționată de forțele van der Waals dintre molecule, acestea avînd integritatea lor păstrată și după distrugerea rețelei.

Rețelele pot fi clasificate și în homodesmice (cu legături orientate sau neorientate) respectiv heterodesmice. După această clasificare metalele și gazele nobile deși conțin legături esențiale diferite vor prezenta structuri asemănătoare determinate de existența în ambele cazuri a unui singur tip de particule în rețea și a caracterului neorientat al legăturii.

Utilizînd drept criteriu de clasificare tot distribuția legăturilor între particulele nodale dar de data aceasta a celor mai intense, cărora le corespund distanțe interatomice minime, se pot deosebi 5 categorii de rețele (respectiv structuri) [7]:

— rețele de coordinație, caracterizate prin cifre de coordinație mari și prin poliedri de coordinație tipici (exemplu : metale, NaCl etc.);

— rețele insulare, caracterizate prin existența unor unități structurale formate dintr-un număr limitat de atomi între care se stabilesc legături respectiv distanțe interatomice mult diferite de celelalte particule ale rețelii (spre exemplu rețeaua sulfului rombic cu inele octaatomice de S sau rețeaua forsteritului Mg_2SiO_4);

— rețele în lanț, în care grupările ce se unesc prin legăturile mai intense se unesc în macromolecule infinite liniare (spre exemplu seleniu sau enstatitul $MgSiO_3$);

— rețele stratificate, caracterizate prin unități macromoleculare infinite plane (spre exemplu grafitul sau mica);

— rețele cu carcasă (cu schelet tridimensional) în care motivul structural formează o macromoleculă tridimensională infinită (spre exemplu $NaWO_3$, cuarț, feldspați).

O altă modalitate de clasificare se bazează pe stoechiometria substanțelor respective notînd fiecare clasă de rețele cu o anumită literă. Se deosebesc astfel:

Rețele de tip *A* pentru elemente; rețele de tip *B* — compuși binari AB; rețele tip *C* — AB_2; rețele tip *D* — A_mB_n; rețele tip *E* alcătuite din mai multe feluri de particule decît două, fără formarea unor grupe atomice ($CaTiO_3$); rețele de tip *F* — care prezintă grupări de 2 sau 3 atomi ($NaClO_2$); rețele tip *G* — care prezintă în noduri grupări de 4 atomi ($CaCO_3$); rețele tip *H* — cu grupări nodale de 5 atomi ($CaSO_4$); rețele tip *J* cu grupări octaedrice de atomi (K_2PtCl_6); rețele tip *K* — cu grupări complexe de atomi ($Cs_3[Tl_2Cl_9]$); rețele tip *L* — aliaje; rețele tip *O* — compuși organici și rețele tip *S* — silicați.

Diviziunile posibile în cadrul unei clase, respectiv tipurile structurale concrete, se notează prin ataşarea la litera de bază a unor indici, cifre sau litere. Spre exemplu, compuşii din clasa $D - A_mB_n$ în care $m = 1$, $n = 4$ se notează cu $D1$, tipul structural NaCl cu $B1$, tipul structural al fenacitului Be_2SiO_4 cu $H1_3$ etc.

Acest mod de clasificare, relativ greoi şi complicat prin faptul că ordinea numerotării în cadrul unei clase s-a făcut de cele mai multe ori în funcţie de succesiunea în timp a descifrării structurilor, este în curs de abandonare în sensul că noile tipuri de structuri descoperite nu se mai notează.

Alte posibilităţi de clasificare se bazează pe natura chimică a substanţelor componente, urmînd în linii mari clasificarea mineralelor în clase şi subclase.

Clasificarea şi sistematizarea structurilor cristaline după legătura chimică predominantă sau compoziţia chimică nu este satisfăcătoare şi nici univocă. Există combinaţii care prezintă caracteristicile tuturor tipurilor fundamentale de legături chimice în timp ce altele au modificaţii polimorfe foarte apropiate din punct de vedere structural, dar cu proprietăţi ce indică schimbarea caracterului legăturii. De asemenea compoziţia chimică nu poate constitui un criteriu de sistematizare al structurilor cristaline, existînd clase de compuşi care prezintă toată diversitatea de structuri cunoscute.

Din aceste motive, după părerea autorilor, în stadiul actual al dezvoltării chimiei structurale, relaţiile de înrudire cristalochimică reprezintă criterii fundamentale în sistematizarea structurilor cristaline. Dintre relaţiile de înrudire cristalochimică, izotopia şi tipul structural sînt categoriile cele mai utile într-o încercare de clasificare întrucît redau esenţa organizării reticulare, dispoziţia reciprocă a particulelor, simetria celulei şi motivului cristalin şi coordonatele reticulare ale particulelor nodale.

Faptul că izotopia nu este condiţionată de nici o ipoteză relativă la natura legăturilor chimice, permite reducerea numărului de tipuri structurale de referinţă.

Este necesar însă să se menţioneze că dezvoltarea teoriei împachetării compacte şi a politipiei pare să conducă, într-un viitor nu prea îndepărtat, la realizarea unei sistematizări noi a structurilor cristaline.

În cele ce urmează sînt descrise unele tipuri structurale mai răspîndite, încercîndu-se gruparea lor şi după natura legăturii ce asigură integritatea reţelei cristaline, fiind tratate aparte doar cîteva reţele heterodesmice tipice.

Sistematizarea structurilor cristaline reprezentative după principalele tipuri cristaline este cuprinsă în tabelul II.25. În tabel se indică tipul structural, combinaţia reprezentativă, grupa spaţială, numărul unităţilor structurale în celula elementară (Z), combinaţiile izotipe mai importante precum şi numărul figurii care reprezintă structura.

II.7.1. Reţele metalice

Reţelele cu legături metalice predominante sînt caracteristice metalelor, compuşilor intermetalici (spre exemplu $AuCu_3$), unor combinaţii binare, respectiv aliajelor.

Tip structural	Compus reprezentativ	Grupa spațială	Z	Structuri izotipe	Figura
0	1	2	3	4	5
		A-Elemente			
A1	Cu	*Fm3m*	4	Ca, Sr, Al, Ce, La, Pb, Th, γ-Fe, β-Co, Ni, Pt, Ag, Au,	II.49
				Ne, Ar, Kr, Xe	
				$AuCu_3$, $CaSn_3$	
A2	W	*Im3m*	2	Li, Na, K, Rb, Cs, Ba, V, Nb, Ta Cr, Mo, α-Fe, δ-Mn	II.50
				β-Ag_3Al, β-$BeCu_2$ β-Pd_2Cd_3, β-CuZn	
A3	Mg	$P6_3/mmc$	2	Be, Mg, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, Tc, Re, Ru, Os, Co, Zn, Cd	II.51
				Ag_3Ga, Au_2Ti, Au_4In, V_2Rh_3	
A4	C-diamant	*Fd3m*	4	C, Si, Ge, Sn	II.52
A5	β-Sn	*I4/amd*	4	Si, Ge la presiuni foarte ridicate	II.80
A6	In	*F4/mmm*	2	β-Mn	II.81
				Mn_2Cu	
A7	As	*R3m*	2	Sb, Bi	II.82
A8	Se	$C3_12$	3	Te	II.83
				B-Compuși AB	
B1	NaCl	*Fm3m*	4	Hidruri de : Li, Na, K, Rb, Cs	II.56
				Halogenuri de : Li, Na, K, Rb ; CsF, AgF, AgCl, AgBr, MgO, CaO SrO, BaO, MnO, FeO, CoO, NiO, CdO.	
				Sulfuri și seleniuuri de : Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Mn, La, Th, U.	
				Telururi de : Ca, Sr, Ba, Pb, La, U.	
				Nitruri și fosfuri de : La, Ce, Pr, Nd ; TiN, ZrN.	
				Carburi de : Ti, Zr, Hf, Th, V, Nb, Ta, U ; ZrB, HfB SnAs, SnSb, LaSb, LaBi, ThAs, ThSb, UAs, USb.	
B2	CsCl	*Pm3m*	1	NH_4Cl, NH_4Br, NH_4I, CsBr, CsI TlCl, TlBr	II.55
				SrMg, LaMg, CeMg, FeTi, CoBe, NiBe, CuBe, AgLi, AgLa, AuMg, ZnLa, ZnAg, CdLa, HgLi, HgMg, GaNi, InNi, TlLi, TlCa, TlBi, TlLa.	

Tabelul II. 25. (continuare)

0	1	2	3	4	5
B3	ZnS-blendă	*F43m*	4	CuF, CuCl, CuBr, CuI, α-AgI	II.53
				Sulfuri, seleniuri și telururi de : Be, Zn, Cd, Hg ; β-MnS, β-MnSe	
				BN, BP, BAs ; AlP, AlAs, AlSb, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb, SiC	
B4	ZnS-wurtzit	$P6_3mc$	2	β-AgI, BeO, ZnO	II.54
				MgTe, β-MnS, γ-MnSe, CdS, CdSe.	
				CuH, AlN, GaN, InN, SiC.	
B5	SiC-politipuri	*R3m*	4	Politipuri ale ZnS	II.81
B6		$P6_3mc$	6		
B7		$P6_3mc$	15		
B8	NiAs	$P6_3/mmc$	2	Sulfuri, arseniuri, telururi de : V, Ti, Cr, Fe, Co, Ni ; MnTe.	II.78
				TiSb, CoSb, MnAs, MnSb, CrSb, NiSb, NiBi, CuSn, PtSb, PtSn, AuSn, PtPb, MnBi, FeSb, IrPb, RhBi.	
B10	PbO	*P4/mnm*	2	SnO, LiOH	II.85
B32	NaTl	*Fd3m*	8	ZnLi, CdLi, LiAl, GaLi, InLi, InNa.	II.86
MoC	MoC	*P6/mmm*	1	WC, MoN	II.87
		C-compuși AB_2			
C1	CaF_2	*Fm3m*	4	Ir_2P, Be_2C, Be_2B, $PtAl_2$, $AuAl_2$, $PbMg_2$	II.57
Anti-*C1*				SrF_2, BaF_2, PbF_2, CdF_2, HgF_2, $SrCl_2$, PaO_2, CeO_2, ThO_2, UO_2.	
				Li_2O, Na_2O, K_2O, Rb_2O	
				Sulfuri, seleniuri, telururi de : Li, Na, K ; Rb_2S.	
C2	Fe_2-pirită	*Pa3*	4	MgO_2, ZnO_2, CdO_2	II.61
				disulfuri, diseleniuri de Mn, Ni, Co, Rh, Ru ; $MnTe_2$, $RhTe_2$.	
				PtP_2, $PdAs_2$, $PdSb_2$, $AuSb_2$, $PtBi_2$	
C3	Cu_2O	*Pn3m*	2	Ag_2O, Pb_2O	II.77
Anti-*C3*				$Zn(CN)_2$, $Hg(CN)_2$	
C4	TiO_2-rutil	*P4/mmm*	2	MgF_2, MnF_2, FeF_2, CoF_2, NiF_2, PdF_2, ZnF_2.	II.58
				CoO_2, MnO_2, GeO_2, OsO_2	

BCU CLUJ CENTRALA

Tabelul II. 25. (continuare)

0	1	2	3	4	5
*C*6	CdI_2	*P*6*c*2	1	$TiCl_2$, $MgBr_2$, $TiBr_2$, Vbr_2, $MnBr_2$, $FeBr_2$, $CoBr_2$, MgI_2, CaI_2, TiI_2, ZnI_2, PbI_2	II.45
				$Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $Mn(OH)_2$, $Fe(OH)_2$, $Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, $Cd(OH)_2$.	
				Sulfuri și seleniuri de: Ti, Zr, Pt, VS_2, SnS_2, $CoTe_2$, $NiTe_2$.	
Anti-*C*6				Ag_2F	
*C*7	MoS_2	$P6_3/mmc$	2	WS_2, WSe_2	II.79
*C*8	SiO_2-cuarț α	$P6_22$	3	BeF_2, GeO_2, $AlPO_4$, $FePO_4$	II.76a
*C*9	SiO_2-cristobalit	*Fd*3*m*	8	BeF_2, GeO_2, $AlPO_4$, $FePO_4$	II.75a
*C*11	CaC_2	*I*4/*mmm*	2	CaC_2, SrC_2, BaC_2, LaC_2 CeC_2, UC_2.	II.62
				SrO_2, BaO_2	
				$MoSi_2$	
*C*14	$MgZn_2$	$P6_3/mmc$	4	VBe_2, $CrBe_2$, $MnBe_2$, $FeBe_2$, $MoBe_2$, WBe_2, $CaMg_2$, $LaLi_2$, $TiMn_2$	II.88
*C*15	$MgCu_2$	*Fd*3*m*	8	$NaAu_2$. KBi_2, $AgBe_2$, $CuBe_2$, $LaMg_2$, $CaAl_2$, UAl_2, $ZrCo_2$, Au_2Bi.	II.89
*C*19	$CdCl_2$	$R\bar{3}m$	1	$MgCl_2$, $MnCl_2$, $FeCl_2$, $CoCl_2$, $NiBr_2$, $ZnBr_2$, ZnI_2, NiI_2, $CdBr_2$.	II.90
				D-compuși $A_m B_n$	
*D*05	BiI_3	$R\bar{3}$	2	$ScCl_3$, $TiCl_3$, VCl_3, $FeCl_3$, $CrBr_3$, $FeBr_3$, AsI_3, SbI_3.	II.91
*D*012	FeF_3	$R\bar{3}c$	2	TiF_3, VF_3, CoF_3, RuF_3 RhF_3, PdF_3, IrF_3.	II.92
*D*019	Mg_3Cd	$P6_3/mmc$	2	Ni_3Sn, Fe_3Sn, Ni_3In, Co_3W, Cd_3Mg, $Mn_{13}Ge_4$	II.93
$D1_1$	SnI_4	*Pa*3	8	GeI_4, $TiBr_4$, TiI_4, $ZrCl_4$	II.94
$D2_1$	CaB_6	*Pm*3*m*	1	CaB_6, SrB_6, BaB_6, LaB_6, CoB_6, ThB_6.	II.95
$D5_1$	Al_2O_3- corindon	$R\bar{3}c$	2	Cr_2O_3, α-Fe_2O_3, V_2O_3, Ti_2O_3, Ga_2O_3	II.59
				$MgTiO_3$, $FeTiO_3$, homeotipe ($E2_1$)	

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

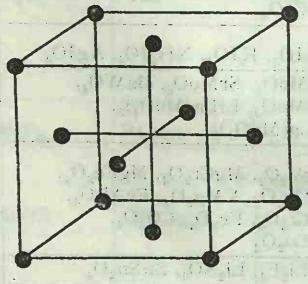
0	1	2	3	4	5
$D5_2$	La_2O_3	$C3m$	1	Ce_2O_3, Pr_2O_3, Nd_2O_3	II.96
				Mg_3Sb_2, Mg_3Bi_2, Th_2N_3, U_2N_3	
$D5_3$	Mn_2O_3	$Ia\bar{3}$	16	Sc_2O_3, Y_2O_3, In_2O_3, Tl_2O_3, Sm_2O_3, Gd_2O_3, La_2O_3	II.97
				Be_3N_2, Be_3P_2, Mg_3N_2, Mg_3P_2 Mg_3As_2, Zn_3N_2, Cd_3N_2, U_2N_3.	
$D5_9$	Zn_3P_2	$P4/nmc$	8	Cd_3P_2, Zn_3As_2, Cd_3As_2	II.98
		E-compuşi $A_x B_y C_z$			
$E0_1$	PbFCl	$P4/nmm$	2	BaFCl, BaFI, PbFBr, CaFCl	II.99
				CaHCl, CaHBr, CaHI, SrHCl, SrHBr, SrHI, BaHCl, BaHBr, BaHI.	
				ThOS, UOS, YOF, YOCL, LaOF, LaOCl, LaOBr, LaOI, CeOCl, BiOF, BiOCl, BiOBr, BiOI.	
$E2_1$	$CaTiO_3$-perowskit	$Pm3m$	1	$SrTiO_3$, $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $SrZrO_3$, $BaZrO_3$, $PbZrO_3$, $SrSnO_3$, $BaSnO_3$, $CaMnO_3$, $LaWO_3$, $LaFeO_3$.	II.40
				$RbCaF_3$, $CsCaF_3$, $BaLiF_3$, $KMnF_3$, $KFeF_3$, $KCoF_3$, $KNiF_3$ $CsMgF_3$, $NaZnF_3$, $KCrF_3$, $CsCdCl_3$, $CsHgCl_3$.	
		F-compuşi cu ioni complecşi bi- şi triatomici			
$F1_1$	CoAsS	$P2_13$	4	NiAsS, NiSbS.	II.100
				$Hg(CN)_2$	II.101
$F5_1$	$NaHF_2$	$R\bar{3}m$	1	$LiVO_2$, $LiCrO_2$, $LiNiO_2$, $NaVO_2$, $NaCoO_2$, $NaFeO_2$ $NaNiO_2$, $CuFeO_2$.	
				$NaCNO$, $CSICl_2$, $LiHF_2$.	II.102
$F5_2$	KHF_2	$I4/mcm$	2	$KCNO$, KN_3, RbN_3	
		G-compuşi cu ioni complecşi tetraatomici			
$G0_1$	$CaCO_3$-calcit	$R\bar{3}c$	2	$MgCO_3$, $MnCO_3$, $CoCO_3$, $ZnCO_3$, $CdCO_3$.	II.63
				$LiNO_3$, $NaNO_3$	
				$ScBO_3$, YBO_3, $InBO_3$	
$G0_3$	$NaClO_3$	$P2_13$	4	$NaBrO_3$	II.103

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

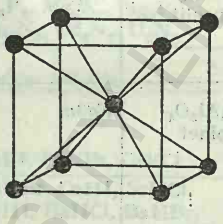
0	1	2	3	4	5
	H-compuși cu ioni complecși pentaatomici				
$H0_3$	$ZrSiO_4$-zircon	*I4/amd*	4	$ScPO_4$, YPO_4, $YAsO_4$ $YNbO_4$, $YTaO_4$ $CaCrO_4$	II.47
$H0_4$	$CaWO_4$-Scheelit	$I4_1/a$	4	$NaIO_4$, KIO_4, NH_4IO_4, $AgIO_4$ $CaMoO_4$, $SrMoO_4$, $BaWO_4$, $CdMoO_4$, $LiLa(MoO_4)_2$, $KLa(MoO_4)_2$	II.104
$H1_1$	$MgAl_2O_4$-spinel	*Fd3m*	8	MgV_2O_4, $MgCr_2O_4$, $MgFe_2O_4$, $TiMg_2O_4$, VMg_2O_4, $FeAl_2O_4$, $FeCr_2O_4$, Fe_3O_4, CO_3O_4, $CuCo_2O_4$ $BeLi_2F_4$, Li_2SO_4, $ZnSn_2O_4$ $K_2Zn(CN)_4$, $K_2Hg(CN)_4$ $MnCr_2S_4$, $ZnCr_2S_4$, Co_3S_4	II.60
$H1_2$	$(Mg, Fe)_2SiO_4$-olivin	*Pmcn*	4	Mg_2SiO_3, Fe_2SiO_4, Mn_2SiO_4, $CoMgSiO_4$, $CaMgSiO_4$, γ-Ca_2SiO_4, CO_2SiO_4	II.66
$H1_5$	$K_2[PtCl_4]$	*P4/mmm*	2	$(NH_4)_2[PtCl_4]$, $K_2[PdCl_4]$, $(NH_4)_2[PdCl_4]$	II.64
$J1_1$	*J-compuși cu ioni complecși heptaatomici*				
	$K_2[PtCl_6]$	*Fm3m*	4	$K_2[SiF_6]$, $(NH_4)_2[SiF_6]$, $Rb_2[SiF_6]$. $Cs_2[TiCl_6]$, $Cs_2[GeF_6]$, $K_2[SnCl_6]$, $(NH_4)_2[PbCl_6]$, $K_2[NiF_6]$ $(NH_4)_2[SeCl_6]$, $K_2[SeBr_6]$, $Rb_2[TeBr_6]$	II.65
	S-silicați				
$S0_1$	Al_2SiO_5-disten	$P\bar{1}$	4		II.105
$S0_2$	Al_2SiO_5 andaluzit	*Pnnm*	4	$Cu_2[PO_4(OH)]$, $Cu_2[AsO_4(OH)]$ $Zn_2[AsO_4(OH)]$	II.106
$S0_3$	Al_2SiO_5-silimanit	*Pbnm*	4		II.107
$S1_1$	$ZrSiO_4 \equiv HO_3$	*I4/amd*	4	$ThSiO_4$, $USiO_4$	II.47
$S1_2$ $S2_1$	$Mg_2SiO_4 \equiv Hl_2$ $Sc_2Si_2O_7$-tortveitit	*C2/n*	2	$Mg_2P_2O_7$ $Sc_2Ge_2O_7$	II.108
$S4_1$	$Mg_2Si_2O_6$-clinoenstatit	*C2/c*	4	$CaMgSi_2O_6$, $CaFeSi_2O_6$, $CaMnSi_2O_6$, $CaNiSi_2O_6$ $LiAlSi_2O_6$, $NaAlSi_2O_6$.	II.46
$S4_2$	$Ca_2Mg_5(OH)_2[(Si_4O_{11})_2]$-tremolit	*C2/m*	2	amfiboli	II.69

Majoritatea metalelor cristalizează în una sau mai multe din următoarele trei structuri:

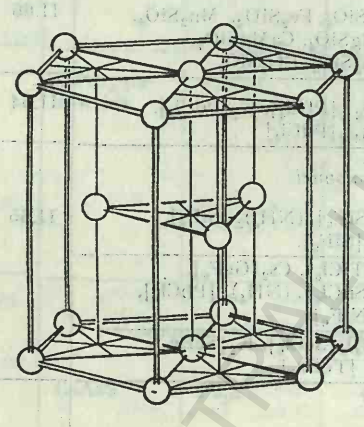
Tipul cuprului — rețea cubică cu fețe centrate $^{3}_{\infty}Me^{[12]}c$. Celula elementară este un cub cu latura de 3,86 Å și care are în colțuri și pe mijlocul fiecărei fețe cîte un atom. Acest tip de rețea se întîlnește la: Cu, Ag, Au, Ca, Sr, Al, Pb, Fe, Ni, Pt.



II.49. Rețeaua tip Cu.



II.50. Rețeaua tip W.



II.51. Rețeaua tip Mg.

Tipul wolframului — rețea cubică centrată intern $^{3}_{\infty}Me^{[8]}$ c. Celula elementară este un cub avînd atomi în colțuri și în centrul cubului. Această structură se întîlnește la metalele alcaline: Ba, Cr, Mo, Fe, Fe.

Tipul magneziului cu rețea hexagonală compactă $^{3}_{\infty}Me^{[12]}$ h. Celula elementară este alcătuită dintr-o prismă hexagonală cu bazele centrate, avînd în mijlocul a trei prisme trigonale alternante încă trei particule. Se întîlnește la: Be, Zn, Cd, Te, Ti.

Structurile interstițiale sînt alcătuite din atomi ai metalelor tranziționale cu rețea compactă și metaloizi de dimensiuni mici ca H, B, C, N, care ocupă golurile rețelei compacte.

Fazele cristaline cu structura interstițială se caracterizează prin anumite raporturi de combinare Me : X, compoziția putînd însă prezenta abateri în limite largi față de cea teoretică.

Fazele de tip MeX se caracterizează prin plasarea metaloidului în golurile octaedrice ale rețelei compacte cubice ca la TiC, C, NbC, TiN, ZrN, YN, NbN.

Structurile de tip Me_2X apar rar la rețelele cubice compacte cînd X ocupă 1/2 din golurile octaedrice (W_2N, Mo_2N) și mai des în rețelele hexagonal-compacte, metaloidul aflîndu-se fie în coordinare octaedrică (Mn_2N, Co_2N, Fe_2N, W_2C, Mo_2C, V_2C) fie în coordinare tetraedrică (Zr_2H, Ta_2H, Ti_2H).

Hidrurile 1 : 1 sînt caracteristice rețelelor cubice compacte unde H este coordinat tetraedric (ZrH, TiH). Sînt cunoscute și hidruri cubice 2 : 1 (Pd_2H) și chiar 4 : 1 (Zr_4H).

Deși mai rar, structuri interstițiale pot apare și în rețeaua hexagonală simplă (MoN, WC).

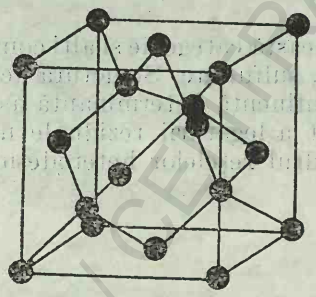
Aliajele formate de diferite metale au rețele asemănătoare cu cele arătate anterior, reprezintă soluții omogene, solide alcătuite dintr-un singur tip de rețea adică în fiecare celulă elementară intră atomi ai tuturor elem entelor aliajului.

II.7.2. Rețele covalente

Această grupă de structuri este cea mai puțin numeroasă întrucît în această categorie se includ numai structuri homodesmice, reduse la număr. Deosebim cîteva tipuri de rețele homeopolare;

Tipul diamantului — $^3_\infty C^{[4]}$ c. — caracterizat printr-o rețea cubică cu fețe centrate avînd atomi de C în interiorul a 4 octanți, ocupați alternativ. Fiecare atom de C este înconjurat de 4 atomi vecini dispuși după vîrfurile unui tetraedru regulat.

Tipul blendei — $^3_\infty Zn^{[4]}\ S^{[4]}$ prezintă o asemănare pronunțată cu rețeaua diamantului doar că nodurile sînt ocupate de atomi diferiți. Paralelipipedul elementar este un cub cu fețe centrate ai atomilor de Zn, în



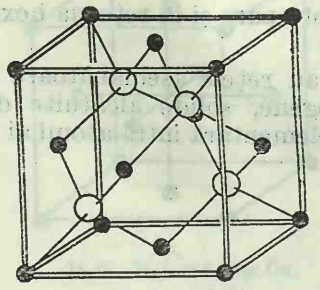
II.52. Rețeaua diamantului.

octanți găsindu-se atomii de sulf. Fiecare atom de Zn sau S este înconjurat tetraedric de 4 atomi ai celuilalt element. Rețeaua blendei poate fi considerată ca fiind alcătuită din două rețele cubice cu fețe centrate de Zn și S, deplasate una față de alta cu 1/4 din diagonala cubului.

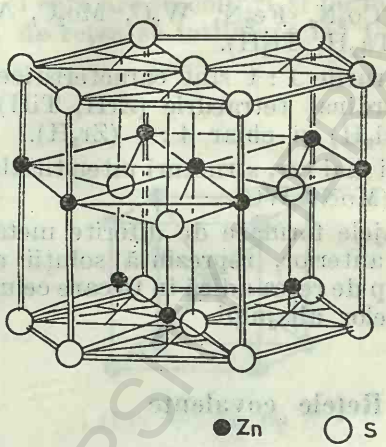
Tipul wurtzitului — varietatea hexagonală a ZnS se aseamănă foarte mult cu structura blendei, poliedrii de coordinare fiind tot tetraedrii $^3_\infty Zn^{[4]}\ S^{[4]}$ h. Spre deosebire însă de blendă, structura de tipul wurtzit provine prin întrepătrundere după A^3 a două rețele hexagonal compacte de S și Zn.

9—c. 611 17

Ambele structuri apar la combinațiile binare ale elementelor la care suma electronilor de valență este 8 (BeO, CaS, AlN, SiC, AgI, MgTe, CdSe, CuCl, InSb).



II.53. Structura blendei.



II.54. Structura wurtzitului

Rețele van der Waals

Rețele tipice cu legături Van der Waals, homodesmice, se întîlnesc așa cum s-a arătat, doar la gazele inerte și corespund structurilor compacte. Într-adevăr, Ne, Ar, Kr, Xe prezintă o rețea cubică compactă ca în fig. II.49. Tot în această categorie se pot încadra structurile cristaline ale gazelor cu molecule biatomice în care se realizează o împachetare compactă datorită unei rotații libere a moleculei în cristal. Astfel, CO, N_2, HCl și HBr prezintă structura cubică compactă, iar H_2 structura hexagonal compactă (fig. II.51).

În mod curent, sînt încadrate în această categorie și alți compuși moleculari cum ar fi combinațiile organice, sulful etc. Structura acestora prezintă particularități care arată clar o influență determinantă asupra organizării reticulare a altor factori decît a legăturii reziduale neorientate, motiv pentru care se vor trata în cadrul rețelelor heterodesmice tipice.

II.7.3. Rețele ionice

Deși nu există nici un sistem de particule lipsite complet de interacțiunea de schimb, rețelele formate din ioni pot fi considerate ca unite exclusiv prin legături ionice dacă se ține seama de polarizarea reciprocă a particulelor și nu se omite confruntarea concluziilor cu datele experimentale. În reprezentarea structurilor se operează în mod curent cu ioni formali, chiar dacă existența acestora în rețea este imposibilă.

Menținîndu-se aproximarea oricărei particule a rețelei printr-un ion cu încărcarea electrică obținută din formula stoechiometrică în care anionilor li se atribuie sarcini întregi, rețelele ionice se clasifică în funcție de

mărimea valenței electrostatice a cationilor ($p = z/n$) față de jumătatea valenței anionului ($y/2$) în:

— rețele izodesmice $p < \frac{y}{2}$

Această inegalitate arată că anionii dintr-o anumită direcție dată nu sînt atrași nici măcar pentru jumătate din capacitatea lor de legare și ca atare există încă alte direcții față de care se vor comporta în mod identic, adică cîmpul de forță din jurul anionilor și cationilor este egal distribuit în spațiu. Spre exemplu în $CaTiO_3$ (fig. II.40) pentru cei doi poliedri de coordinare CaO_{12} și TiO_6, p are valori mai mici (1/6 respectiv 2/3) decît $1(y = 2)$.

— rețele mezodesmice $p = \frac{y}{2}$. În acest caz legăturile anionului sînt egale în două direcții și poate lega deci echivalent doar doi cationi identici, rezultînd prin aceasta rețele conținînd macromolecule oligomere sau polimere în formă de lanțuri, inele plane sau cu schelet tridimensional. Astfel pentru tetraedrul SiO_4, $z = 4$, $n = 4$, $p = \frac{4}{4}$, $y = 2$, $\frac{4}{4} = \frac{2}{2}$ (vezi fig. II.46).

— rețele anizodesmice $p > \frac{y}{2}$

Inegalitatea de mai sus semnifică formarea în interiorul structurii a unor grupări în care anionul rețelei este legat de un anumit cation mai puternic decît față de restul cationilor (vezi exemplul $CaCO_3$ la fig. II.63).

Numărul de combinații ionice studiate pînă în prezent depășește cu foarte mult numărul celorlalte tipuri de rețele. Edificiul cristalelor ionice rezultă dintr-o așezare pur geometrică a unor ioni de raze mai mult sau mai puțin diferite, realizată astfel încît să se obțină o structură cît mai stabilă din punct de vedere energetic. Această condiție face ca pentru un anumit tip de rețea să corespundă un număr foarte mare de combinații dacă raportul razelor variază în limite înguste și dacă sarcinile sînt identice. La rețelele ionice tipul de rețea este condiționat de factorii geometrici în măsură mult mai mare decît de natura chimică a ionilor din rețea.

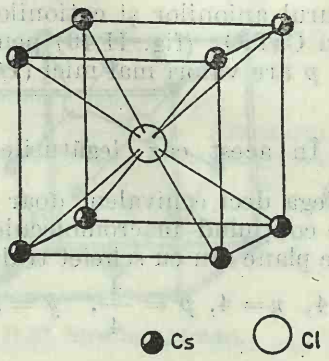
II.7.3.1. Rețele izodesmice

Tipul clorurii de cesiu $^3_\infty Cs^{[8]}\,Cl^{[8]}$ c. are o rețea cubică centrată intern ce poate fi considerată că este alcătuită din două rețele cubice simple din ioni de Cs și Cl întrepătrunse între ele cu 1/2 din lungimea diagonalei. Cifra de coordinație este 8, fiecare ion de cesiu fiind înconjurat de 8 ioni de clor și invers (această este cea mai ridicată cifră de coordinare care se poate întîlni la rețelele ionice de tip AX) (fig. II.55).

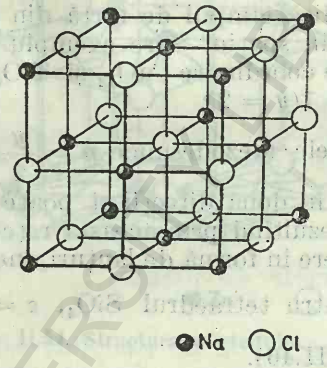
Tipul clorurii de sodiu $^3_\infty Na^{[6]}\,Cl^{[6]}$ c. Rețeaua este formată din întrepătrunderea a două rețele cubice cu fețe centrate de Na^+ și Cl^-. Întrepătrunderea se realizează cu $a/2$ după toate cele trei direcții x, y și z, perpendiculară una pe cealaltă. Celula elementară a unei astfel de rețele conține 8 ioni, 4 Cl^- și 4 de Na^+. Fiecare ion de Na^+ este înconjurat de 6 ioni (Cl^- și invers, într-o aranjare octaedrică (fig. II.56).

În același tip de rețea mai cristalizează în general halogenurile alcaline, oxizii, sulfurile, seleniurile și telururile alcalino-teroase, oxizii de Fe, Co, Mn, Ni etc.

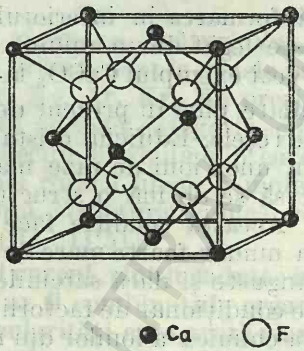
Tipul fluorinei $^{3}_{\infty}Ca^{[8]}F_2^{[4]}$ c. Structura este alcătuită din rețeaua ionilor de Ca, care formează un cub cu fețe centrate și o a doua rețea a ionilor de F^- formînd un cub simplu în interiorul primului, ionii de F



II.55. Structura CsCl.



II.56. Rețeaua NaCl.



II.57. Rețeaua CaF_2.

fiind așezați în centrele octanților. În această rețea fiecare ion de Ca se înconjoară cu 8 ioni de F^-, iar fiecare ion F^- este înconjurat tetraedric de 4 ioni Ca^{2+}, cifra de coordinație fiind deci 8 : 4 (fig. II.57).

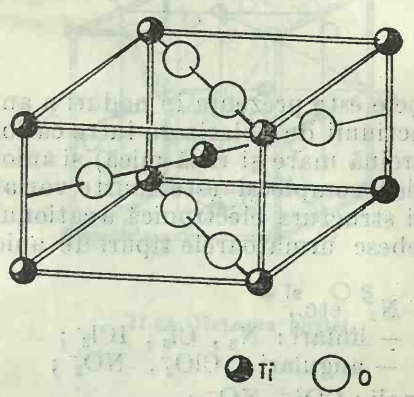
În acest tip de rețea cristalizează și fluorurile de Sr, Ba, Cu, Pb, Hg, oxizii de cesiu etc.

Tipul rutilului — $^{3}_{\infty}Ti^{[6]}O_2^{[3]}tt$, este de asemenea foarte răspîndit. Titanul ocupă colțurile și centrul unei prisme tetragonale, iar ionii de oxigen sînt așezați cîte doi pe diagonalele a două fețe dreptunghiulare opuse și alți doi la $a/2$ în interiorul prismei. Fiecare cation apare înconjurat de 6 anioni și fiecare anion de cîte trei cationi, coordinarea fiind deci de 6 : 3. Această structură se găsește la mulți oxizi de tipul MeO_2 și fluoruri MeF_2 (fig. II.58).

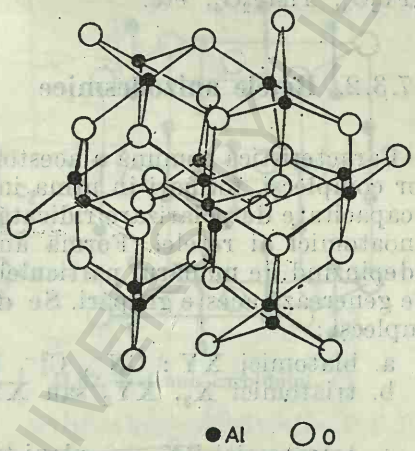
Tipul corindon — $^{3}_{\infty}Al_2^{[6]}O_3^{[4]}$ tg. Structura provine dintr-o împachetare hexagonal-compactă a ionilor de oxigen în care 2/3 din golurile octa-

edrice sînt ocupate de ionii de aluminiu. Poliedrul de coordinare al oxigenului este un tetraedru deformat. În acest tip de rețea cristalizează Cr_2O_3, Fe_2O_3, Y_2O_3 etc. O structură semănătoare prezintă ilmenitul $FeTiO_3$ în care cationul trivalent din structura Al_2O_3 este înlocuit alternativ de Fe și Ti (fig. II.59).

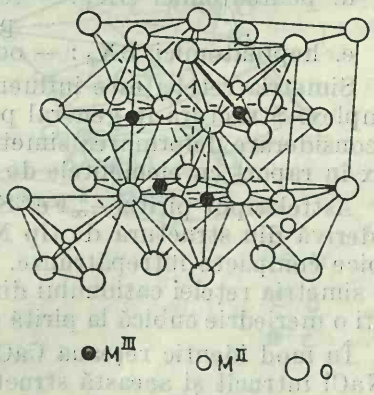
Tipul perowskit prezentat detaliat în fig. II.40 se întîlnește la compuși de tip $Me^{II}Me^{IV}O_3$, respectiv $Me^{I}Me^{II}X_3$ ca $BaTiO_3$, $CaZrO_3$, $CaSnO_3$



II.58. Rețeaua rutilului.



II.59. Rețeaua corindonului.



II.60. Rețeaua spinelului.

$YAlO_3$, KIO_3, $KMgF_3$ $CsHgCl_3$ etc., caracterizați prin raza mare a cationului cu sarcina mai mică.

Tipul spinel — ${}^{3}_{\infty}Mg^{[4]}\,Al^{[6]}_{2}\,O^{[1+3]}_{4}$ c. Această structură se întîlnește la compușii de tip $Me^{II}Me^{III}_2O_4$ sau în general AB_2C_4, care respectă condiția ca suma sarcinilor pozitive ale ionilor A și B să fie 8 sau 4.

Structura se caracterizează prin așezarea cubică compactă a ionilor de oxigen, cationii fiind plasați în goluri tetraedrice (ionii bivalenți) și octaedrice (ionii trivalenți) (fig. II.60).

Repartizarea descrisă mai sus și prezentată în fig. II.60 corespunde tipului „normal" de spinel în care golurile octaedrice sînt ocupate în pro-

porție 1/2 cu cationii mai polarizanți, iar golurile tetraedrice în proporție 1/8, de cationii cu capacitate de polarizare mai redusă. O altă structură spinelică este aceea inversă în care golurile octaedrice sînt ocupate de ambele specii cationice în proporții egale și repartizate statistic asupra 1/2 din aceste goluri, în goluri tetraedrice aflîndu-se restul de ioni cu capacitate de polarizare pronunțată.

În structura de spinel „normal" cristalizează: $MgAl_2O_4$ (spinel), $FeAl_2O_4$ (hercinit), $FeCr_2O_4$ (cromit) iar în structura de spinel „invers" $MgFe_2O_4$, $TiMg_2O_4$, etc.

II.7.3.2. Rețele anizodesmice

Caracteristica comună a acestor rețele este prezența în noduri a anionilor complecși, formați în urma interacțiunii de polarizare între cationii cu capacitate de polarizare ridicată (sarcină mare și rază mică) și anionii monoatomici ai rețelei. Forma anionilor complecși este foarte variată, ea depinzînd de numărul particulelor și structura electronică a cationului care generează aceste grupări. Se deosebesc următoarele tipuri de anioni complecși:

a. biatomici XY: CN^-, C_2^{2-}, S_2^{2-}, N_2^- etc.,
b. triatomici X_3, XY_2 sau XYZ: — liniari: N_3^-, Cl_3^-, ICl_2^-;
— angulari: ClO_2^-, NO_2^-;
c. tetratomici BX_3: — plani trigonali: CO_3^{2-}, NO_3^-;
— piramidali trigonali: PO_3^{3-}, IO_3^-;
d. pentaatomici BX_4: — tetraedrici: SiO_4^{4-}, SO_4^{2-}. MnO_4^-;
— plan patratici: $Ni(CN)_4^{2-}$, $PtCl_4^{2-}$;
e. heptaatomici BX_6: — octaedrici: SiF_6^{2-}, $PtCl_6^{2-}$.

Simetria rețelei este influențată în mod direct de simetria anionului complex. Structura în general poate fi derivată din structuri simple luînd în considerare deformarea simetriei ca urmare a orientării anionului complex în raport cu elementele de simetrie a rețelei.

Astfel tipul piritei — $^3_\infty Fe^{[6]}S_2^{[6]}$ c și tipul carburii de calciu — $^3_\infty Ca^{[6]}C_2^{(6)}tt$ — derivă din structura de tip NaCl, adică sînt alcătuite din două rețele cubice compacte întrepătrunse. Rețeaua anionului complex însă nu mai are simetria rețelei cationului din care cauză, simetria rețelei în ansamblu va fi o meriedrie cubică la pirită și tetragonală la CaC_2.

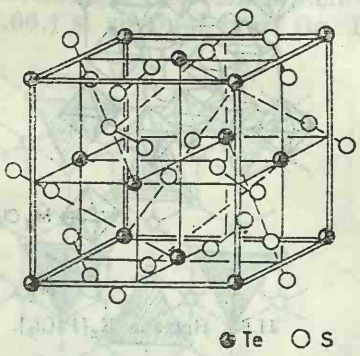
În mod identic rețeaua $CaCO_3$ (varietatea calcit) poate fi dedusă din a NaCl întrucît și această structură este alcătuită din două rețele cubice compacte întrepătrunse.

Simetria trigonală a ionului de CO_3^{2-} deformează simetria întregii rețele, care va prezenta astfel o singură axă ternară perpendiculară pe planul ionilor de CO_3^{2-}. Rețeaua calcitului va avea o simetrie trigonală cu axa principală în direcția axei ternare a cubului după care s-a realizat deformarea.

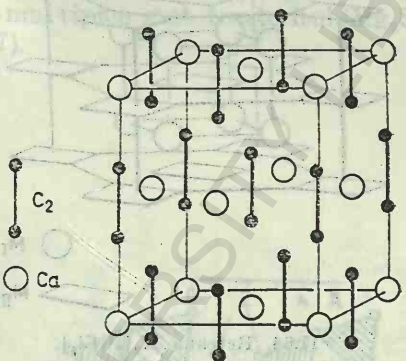
În fig. II.63 se prezintă structura calcitului perpendiculară pe axa ternară. Se observă că ionii de Ca^{2+} sînt așezați în straturi compacte cu succesiunea ABCA caracteristică împachetării cubice. O altă varietate de $CaCO_3$ — aragonitul, prezintă o așezare hexagonală compactă a ionilor de calciu, plasarea anionilor între straturi realizîndu-se astfel încît calciul

este coordinat cu 9 ioni de oxigen, ceea ce determină deformarea unghiului de 120°C între ionii de calciu și simetria rombică a aragonitului.

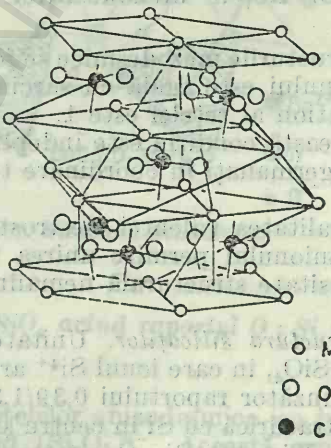
Alte două tipuri structurale caracteristice sînt oferite de complecșii platinei cu clorul. În tetracloroplatinitul de potasiu — $^{3}_{\infty}K_2^{[4]}\,PtCl_4^{[8]}$ — fiecare ion de K este coordinat de 4 ioni complecși, iar în jurul unui ion complex plan-patratic, ionii de potasiu sînt așezați după vîrfurile unui cub (fig. II.64).



II.61. Rețeaua piritei.



II.62. Rețeaua carbidului.



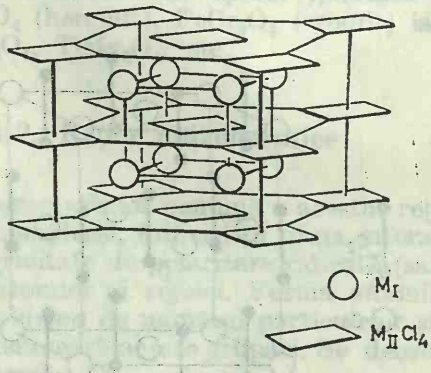
II.63. Rețeaua calcitului.

Hexacloroplatinatul de K prezintă o rețea analoagă cu a fluorinei, în care locul ionilor de Ca este ocupat de anionul complex octaedric, iar locul ionilor de F, în cationul rețelei K (fig. II—65). Rețelele de aceeași stoechiometrie în care anionii și cationii își schimbă reciproc locurile se definesc prin noțiunea de antistructură. Astfel hexacloroplatinatul de K prezintă o structură de tip antifluorină:

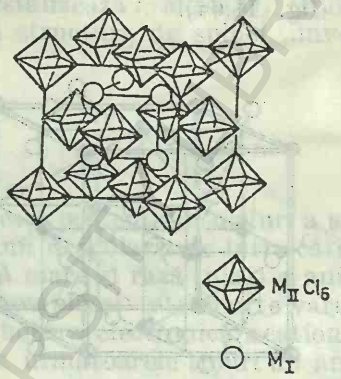
$$^{3}_{\infty}\,Ca^{[8]}\,F_2^{[4]}c \text{ — fluorină : } {}^{3}_{\infty}K_2^{[4]}PtCl_6^{[8]}c \text{ — antifluorină.}$$

Unele structuri deși sînt alcătuite din anioni poliatomici cu simetria proprie mai mică decît a rețelei, simetria rețelei nu se modifică. Astfel

NaCN prezintă o rețea cubică identică cu a NaCl, fără deformarea observată la FeS_2 sau CaC_2. Explicația constă în rotația liberă a particulei biatomice în structura cristalului care îi conferă o pseudo-simetrie sferică. Rotația liberă se observă și în cristale alcătuite din ioni poliatomici spre ex. în varietatea cubică cu rețea de tip NaCl a NH_4NO_3.



II.64. Rețeaua $K_2[PtCl_4]$.



II.65. Rețeaua $K_2[PtCl_6]$.

II.7.3.3. Rețele mezodesmice

Structurile mezodesmice se formează ori de cîte ori cifra de coordinare a cationului este egală cu sarcina sa, deci cînd valența electrostatică a unui cation al rețelei este 1.

Această condiție este îndeplinită doar de trei clase de compuși silicați și germanați în coordinare tetraedrică și de borați în coordinare trigonală.

Egalitatea valenței electrostatice a cationului cu jumătatea din valența anionului permite unirea unităților structurale între ele, rezultînd o diversitate structurală nemaiîntîlnită la alte clase de combinații anorganice.

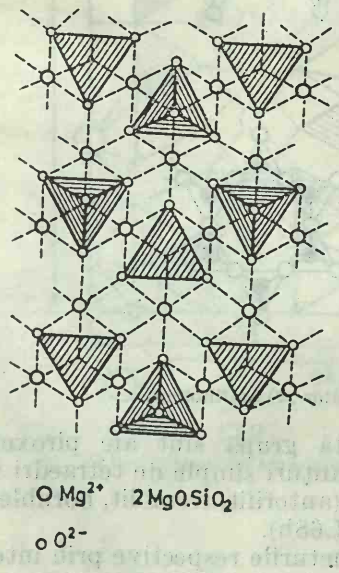
Structura silicaților. Unitatea structurală a tuturor silicaților este grupul SiO_4, în care ionul Si^{4+} are raza ionică 0,39 Å, iar oxigenul 1,32 Å. Corespunzător raportului 0,39/1,32 = 0,29, ansamblului îi revine o structură tetraedrică cu Si în centru și ionii de oxigen plasați în vîrfurile tetraedrului. Distanța Si—O în tetraedrul fundamental este 1,6 A iar O—O = = 2,6Å. Caracterul mezodesmic al rețelei silicaților se manifestă prin posibilitatea acestor grupări de a se uni între ele, adică să se formeze tipuri structurale alcătuite din 2—3 sau mai mulți tetraedri. Există însă și tipuri structurale anizodesmice în care tetraedrii de SiO_4 sînt independenți.

Legătura dintre tetraedrii de SiO_4 se face prin vîrfuri și nu prin muchii sau fețe, aceasta rezultînd pe baza unor considerente electrostatice simple. Astfel, dacă distanța dintre centrele a doi tetraedri între care se stabilește în mod obligatoriu o forță de respingere electrostatică se consideră egală cu unitatea pentru cazul unirii prin vîrf, ea se reduce la 0,58 la unirea prin muchii și la 0,33 la unirea prin fețe. În mod corespunzător forțele de respingere electrostatice vor fi de 4 ori mai mari în cazul al doilea și de 9 ori mai mari la unirea prin fețe.

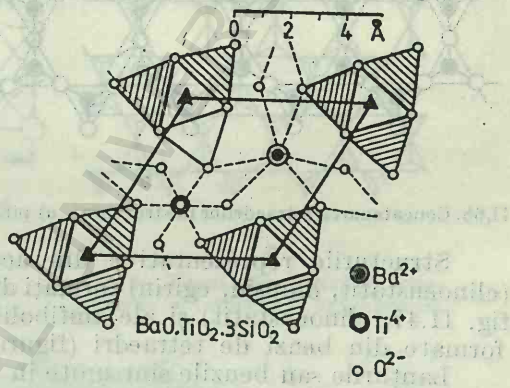
După modul de unire al tetraedrilor de SiO_4 deosebim următoarele tipuri structurale.

Silicați cu structură insulară sau nezosilicați, corespunzînd ortosilicaților cu raportul O : Si = 4 : 1.

Rețeaua este alcătuită din grupări izolate de SiO_4 legate între ele prin ioni de Mg, Fe etc. Exemplele cele mai tipice sînt forsteritul (Mg_2SiO_4, fig. II.66.) și zirconul (vezi fig. II.47).



II.66. Rețeaua forsteritului.



II.67. Structura benitoitului.

Silicați cu grupări de doi tetraedri SiO_4 avînd raportul O : Si = 7 : 2 sau sorosilicați.

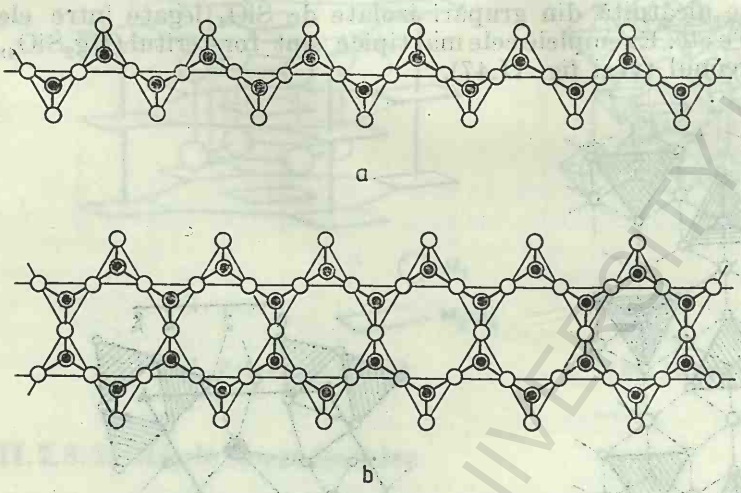
Structura este asemănătoare cu a rețelelor anizodesmice (ca în cazul silicaților insulari) anionul complex fiind $[Si_2O_7]^{6-}$. Această grupă are ca reprezentant tipic thorveititul $Sc_2[Si_2O_7]$.

Silicați cu grupări ciclice de tetraedri SiO_4 — ciclosilicați.

În structura ciclosilicaților tetraedrii se unesc între ei prin două colțuri, formînd cicluri din 3, 4 sau șase unități structurale. Raportul O : Si în ciclosilicați este 3 : 1, sarcina anionului fiind dublul numărului de tetraedri din cicluri. Un reprezentant tipic al acestei categorii este benitoitul (fig. II.67) $BaTi[Si_3O_9]$, avînd cicluri formate din 3 tetraedri. Alți silicați ciclici mai importanți sînt: beril, turmalină, dioptaz (6), axinit (4) etc.

Silicați cu grupări infinite unidimensionale de tetraedri SiO_4 — inosilicați.

Organizarea unidimensională a tetraedrilor se poate realiza în lanțuri simple sau duble (structura în bandă) iar periodicitatea de-a lungul șirurilor poate varia de la 1 la 7. Raportul O : Si este 3 : 1 formula brută corespunzînd metasilicaților pentru lanțurile simple și 11 : 4 pentru lanțurile duble.



II.68. Concatenarea tetraedrilor în structura : *a*) piroxenilor ; *b*) amfibolilor.

Structurile reprezentative din această grupă sînt ale piroxenilor (clinoenstatit, diopsid, egirin) formați din lanțuri simple de tetraedri (vezi fig. II.47, clinoenstatit) și ale amfibolilor (antofilit, tremolit, hornblendă) formate din benzi de tetraedri (figura II.68b).

Lanțurile sau benzile sînt unite în structurile respective prin interacțiune electrostatică cu cationi plasați între șiruri. Astfel în structura tremolitului $Ca_2Mg_5[(OH)(SiO_{11})]_2$ lanțurile duble cu periodicitate 2 sînt unite prin poliedrii : $[MgO_6]$, $[Mg(OH)_2O_4]$ și $[CaO_8]$ (fig. II.69).

Silicați cu grupări infinite bidimensionale de tetraedri—filosilicați.

Structura stratificată rezultă prin asocierea nelimitată a benzilor. În aceste structuri tetraedrii sînt uniți prin trei colțuri comune, raportul O : Si fiind egal cu 2,5.

Tipurile structurale ale filosilicaților pot fi subdivizate după simetria ochiurilor rețelelor plane rezultate și după numărul straturilor care sînt încadrate de către cationii care asigură coeziunea între straturi prin legături ionice.

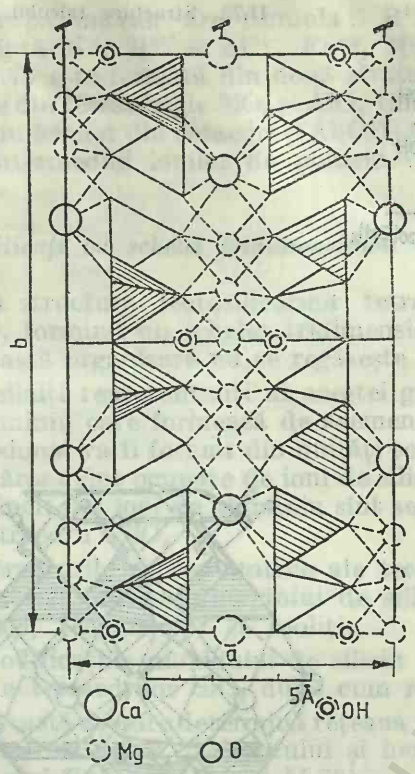
După simetria ochiurilor, straturile pot fi de tip :

— hexagonal cînd ochiul este format din 6 tetraedri (fig. II.70 b) ;

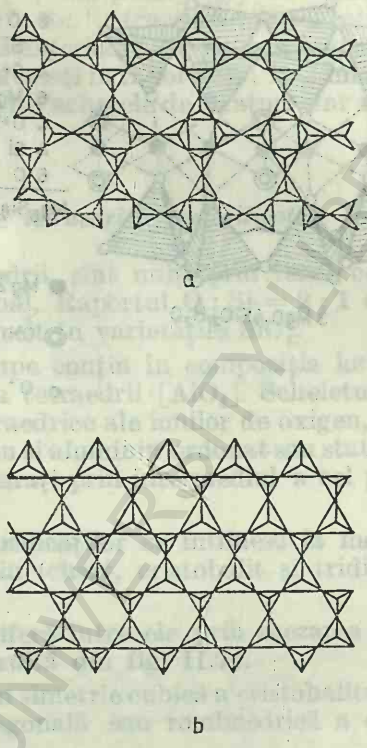
— tetragonal cînd se unesc într-un ochi 4 sau 8 tetraedri (fig. II.70 a).

După numărul unităților bidimensionale unite prin legături electrostatice („pachete") se deosebesc :

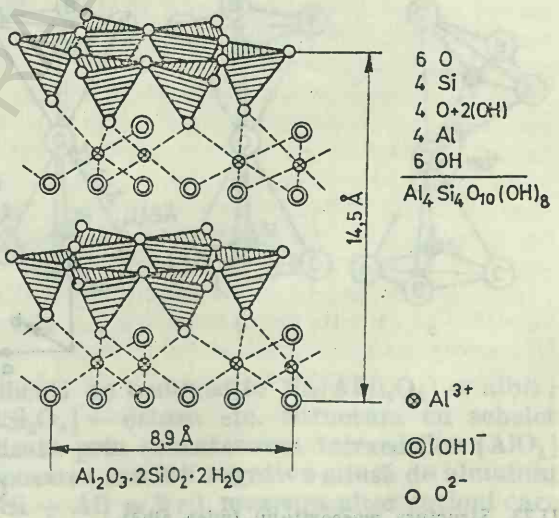
— filosilicați cu pachete din două straturi (caolinit $Al_2[(OH)_4Si_2O_5]$ (fig. II.71) ;



II.69. Structura tremolitului.



II.70. Tipuri de structuri stratificate : *a*) tetragonal ; *b*) hexagonal.

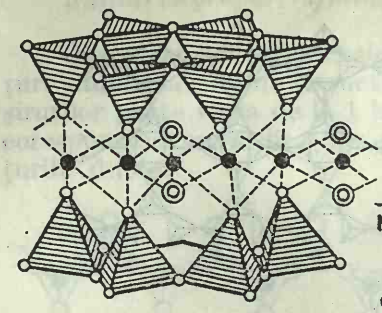


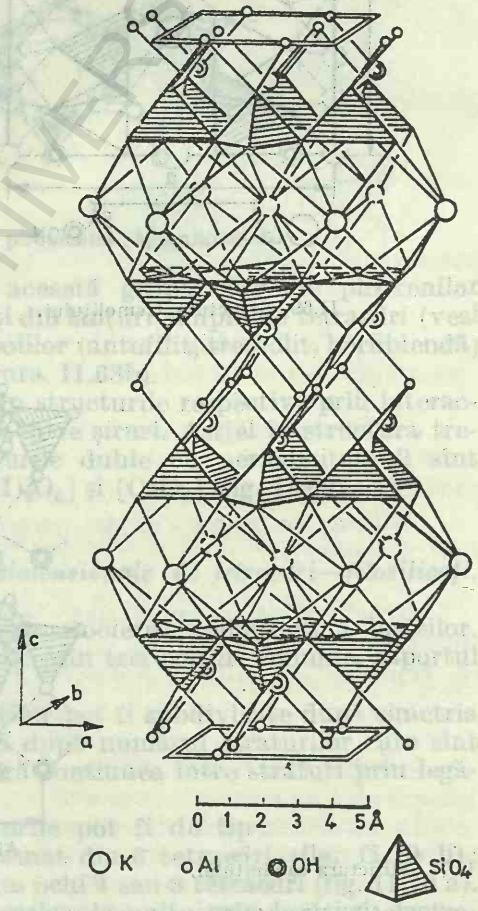
II.71. Structura caolinitului.

— filosilicaţi cu pachete din trei straturi (talc — $Mg_3[(OH)_2(Si_2O_5)_2]$ (fig. II.72).

După cum rezultă din figură, în primul caz pachetele sînt unite prin legături electrostatice în timp ce, la talc, legăturile între pachete sînt de

II.72. Structura talcului.





II.73. Structura muscovitului (mica albă).

natură van der Waals, ceea ce îi conferă proprietatea de a cliva cu uşurinţă.

O structură deosebit de importantă este aceea a micelor.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Grupa micelor are formula: $R^{I}R_2^{III}$ $[(OH)_2AlSi_3O_{10})]$ în care R^{I} reprezintă K^+, $R^{III} = Al^{3+}$, Fe^{+3}, Mn^{3+} etc. Structura prezentată în fig. II.73 este formată din două straturi exterioare de tip hexagonal alcătuite din tetraedri de SiO_4 și AlO_4 (intercalați în raportul 3 : 1) și un strat mijlociu format din octaedri ($[Al(OH)_2O_4]$. Pachetele de straturi sînt unite prin intermediul ionilor de potasiu.

Silicați cu schelet tridimensional de tetraedri — tectosilicați.

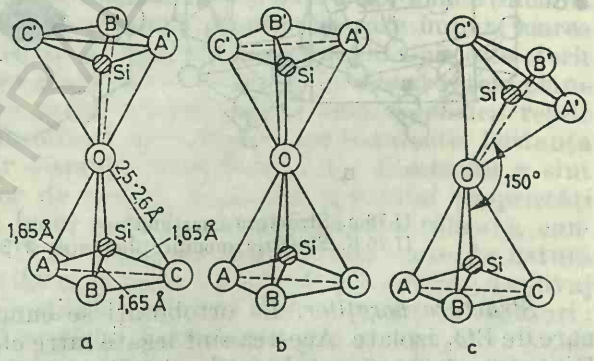
În structura tectosilicaților tetraedrii sînt uniți prin toate cele 4 vîrfuri, formînd un schelet tridimensional. Raportul O : Si = 2 : 1 cerut de această organizare nu se regăsește decît în varietățile SiO_2.

Ceilalți reprezentanți ai acestei grupe conțin în compoziția lor ioni de aluminiu care formează de asemenea tetraedrii $[AlO_4]$. Scheletul tridimensional va fi format din unități tetraedrice ale ionilor de oxigen, centrele cărora sînt ocupate de ioni de siliciu și aluminiu ordonat sau statistic, astfel încît doi ioni de aluminiu sînt separați prin intermediul a cel puțin un tetraedru SiO_4.

Structurile reprezentative ale tectosilicaților se întîlnesc la modificațiile cristaline ale dioxidului de siliciu (cuarț, cristobalit și tridimit), feldspați, feldspatoizi și zeoliți.

Modificațiile dioxidului de siliciu diferă între ele prin așezarea reciprocă a tetraedrilor SiO_4 după cum rezultă din fig. II.74.

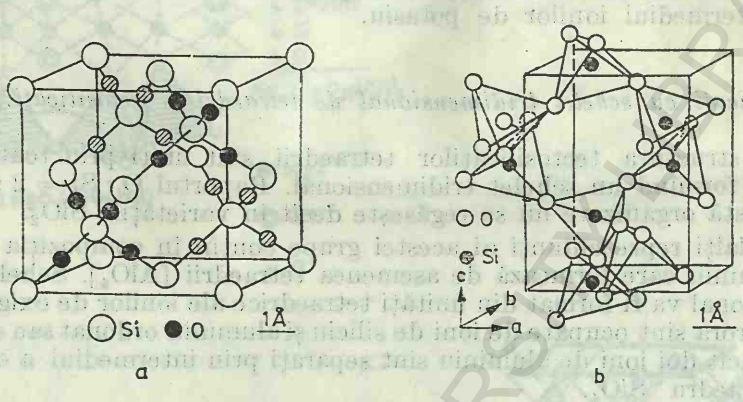
Această așezare determină rețeaua cu simetrie cubică a cristobalitului, simetrie rombică a tridimitului și hexagonală sau romboedrică a cuarțului (vezi fig. II.75 a, b și II.76).



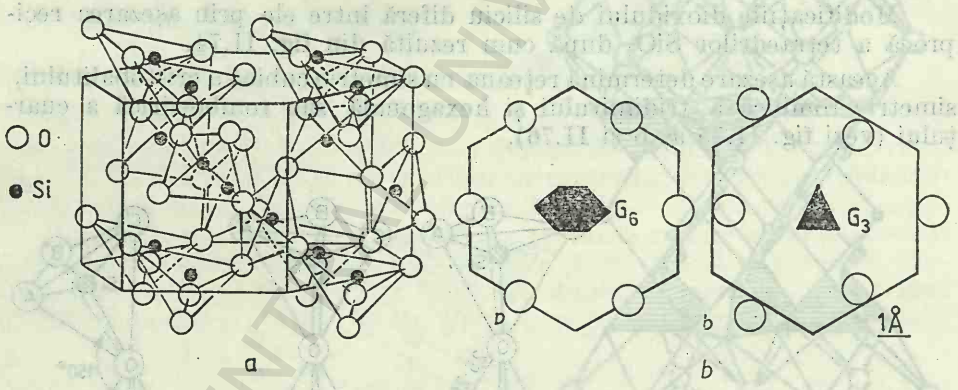
II.74. Așezarea tetraedrilor de SiO_4 în: *a*) cristobalit; *b*) tridimit; *c*) cuarț.

Feldspații sînt alumino-silicați de compoziție $Na[AlSi_3O_8]$ — albit; $Ca[Al_2Si_2O_8]$ — anortit; $K[AlSi_3O_8]$ — ortoză etc. Structura cu schelet tridimensional (fig. II.48) realizată prin concatenarea tetraedrilor $[AlO_4]$ și $[SiO_4]$ necesită pentru compensarea sarcinii negative adusă de aluminiu în constituirea raportului O : (Si + Al) = 2 : 1 prezența altor cationi care se plasează în golurile scheletului. Cationul suplimentar trebuie să aibă o dimensiune destul de mare pentru a ocupa aceste goluri ca Na^+, K^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}, din acest motiv cationii mici ca Fe^{2+}, Mg^{2+} nu apar în structura feldspaților.

Feldspatoizii prezintă același tip structural, ei diferă de feldspați doar printr-un conținut mai ridicat de cationi în golurile scheletului tridimensional. Spre exemplu în $K[AlSi_2O_6]$ sau în nefelin $Na[AlSiO_4]$ raportul $Me^I : (Al + Si)$ este 1 : 3 respectiv 1 : 2 față de 1 : 4 caracteristic feldspaților.



II.75.a. Structura α-cristobalitului.
II.75.b. Structura β-cristobalitului.



II.76.a. Structura cuarțului.
II.76.b. Simetria modificațiilor α(*a*) și β(*b*) ale cuarțului.

Structura boraților. La ortoboraţi se cunosc structuri cu grupe planare de BO_3 izolate. Acestea sînt legate între ele numai prin cationi străini. Din această cauză ortoboraţii cristalizează după tipul carbonaților romboedrici. De exemplu, mineralul nordenskjöldin $CaSn(BO_3)_2$.

La metaboraţi apar grupări ciclice, inele de $(B_3O_6)^{-3}$, ca la $K_3B_3O_6$, sau grupări în lanțuri infinite de B — O, cu repetarea la infinit a formulei $(BO_2)^-$, ca de exemplu la CaB_2O_4.

Structurile stratificate sînt mult mai puțin răspîndite la boraţi decît la silicaţi. B_2O_3 care ar trebui să cristalizeze într-o rețea de tipul grafitului în urma unei hibridizări sp^2 a orbitalilor de valență a borului prezintă după unii autori o structură moleculară B_4O_6, iar după alții o structură cu schelet tridimensional de formă particulară.

Moleculele B_4O_6 ar fi unite în rețeaua cristalină prin legături cu caracter intermediar între legătura electrostatică și van der Waals.

Cea de a doua ipoteză admite formarea unui schelet tridimensional după vîrfurile unui tetraedru neregulat. Un colț al tetraedrului este comun la 2 tetraedri, iar ceilalți la cîte 3 tetraedri, simultan.

Structura stratificată se întîlnește cu siguranță în datolit $Ca[BSiO_4OH]$. Rețeaua este formată din plane cu ochiuri tetragonale și octogonale ca în filosilicați (fig. II.70 b) unite prin intermediul ionilor de Ca^{2+} și OH^-. Planurile sînt formate din tetraedri de BO_4 și SiO_4 care se înconjoară reciproc.

Structurile cu schelet tridimensional sînt formate din tetraedrii BO_4 și triunghiuri BO_3 care se unesc în cicluri, de obicei hexaatomice. Ciclurile se asamblează prin intermediul atomilor de oxigen în spirale și apoi în scheletul tridimensional. Structuri de acest tip au fost recunoscute la CsB_3O_5 și KB_5O_8.

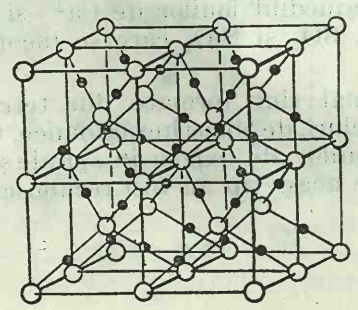
II.7.4. Rețele heterodesmice

După cum rezultă din fig. I—13, rețelele care au particulele reunite printr-un singur tip de legătură reprezintă cazuri particulare. Totuși în măsura în care se ține seama numai de interacțiunea predominantă, încadrarea tipurilor discutate anterior la rețelele homodesmice corespunzătoare este pe deplin justificată. Gruparea rețelelor heterodesmice corespunzătoare fețelor 1—2—3 și 1—3—4 ale tetraedrului din fig. I—13 după legătura care asigură integritatea rețelei, întîmpină dificultăți determinate de tranziția continuă între tipurile fundamentale de legătură. Într-adevăr, cu excepția unor combinații cum ar fi unii compuși organici, moleculele Cl_2, Br_2 etc. care se pot localiza pe muchia 1—4 și a rețelelor ionice (muchia 1—2) celelalte structuri studiate prezintă proprietăți care impun luarea în considerare a cel puțin 3 tipuri de legături. Un exemplu tipic este oferit de grafit ${}^2_\infty C^{[3]}$ h. În structura grafitului atomii de C formează rețele plane hexagonale, paralele, fiecare atom aflat în nodul unei asemenea rețele avînd coordinanța 3 cu o hibridizare sp^2 a legăturilor covalente. Distanța internodală este 1,24 Å, iar distanța între plane 3,41. Electronii π sînt localizați în planul atomilor de carbon conferind grafitului proprietăți caracteristice metalelor ca: luciu metalic, absorbție optică ridicată, conductibilitate electrică (vezi II.9). Legătura între straturi este de natură van der Waals și explică duritatea scăzută a grafitului și tendința de clivaj după (0001). În structura grafitului coexistă deci 3 tipuri de legături: covalentă (între 2 atomi ai rețelelor hexagonale plane), van der Waals (între 2 rețele plane) și metalică (între toți atomii unui plan reticular).

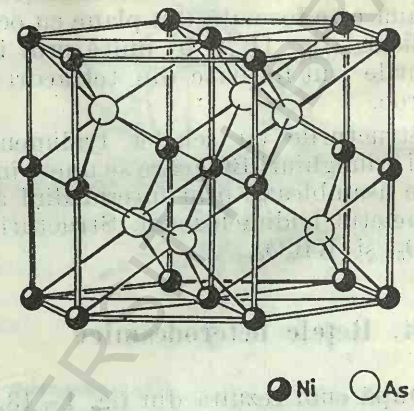
Tipurile de structuri heterodesmice mai importante sînt: tipul cuprității, tipul galenei, tipul arseniurii de nichel și tipurile de structură ale compușilor moleculari.

Tipul cuprității — ${}^3_\infty Cu_2^{[2]}O^{[4]}$ prezintă caractere covalente, ionice și metalice (fig. II.77). Celula elementară este un cub centrat intern, format din atomi de oxigen înconjurați fiecare tetraedric de 4 atomi de cupru, fiecare atom de cupru fiind plasat în mod alternativ în centrul a 4 octanți. Atomii de cupru sînt legați de cîte 2 atomi de oxigen. În această structură cristalizează Ag_2O, Pb_2O etc.

Structura galenei ${}^{3}_{\infty}Pb^{[6]}S^{[6]}$ c. este analoagă cu a clorurii de Na (vezi fig. II.56) adică o specie de particule se găsesc în golurile octaedrice ale reţelei cubice compacte ale celeilalte specii. După natura legăturilor, combinaţia este localizată în interiorul tetraedrului din fig. I—13. în apropierea feţei 1—2—3, ce explică caracterul ei de semiconductor.



II.77. Reţeaua cupritei.



II.78. Structura NiAS.

Structura de tipul galenei caracterizează şi sulfurile de Mg, Ca, Sr, Ba etc.

Structura arseniurii de nichel este asemănătoare — ${}^{3}_{\infty}Ni^{[6]}As^{[6]}$ h. cu deosebirea că forma poliedrilor de coordinare este diferită. Nichelul este coordinat octaedric de atomii de arsen iar poliedrul de coordinaţie al arseniului este o prismă trigonală. Structura se formează prin îmbinarea unei reţele hexagonale simple a atomilor de Ni cu o reţea hexagonală compactă a atomilor de arsen. Acest tip structural (fig. II.78) se întîlneşte la o gamă variată de compuşi binari ca: sulfuri, seleniuri şi telururi de Fe, Co, Ni, telururi de Mn, Pd, Pt, arseniuri de Mn şi Ni, stibiuri de Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Pd etc.

Centrului tetraedrului din fig. I—13 îi corespund compuşi în care ponderea celor 4 tipuri fundamentale de legături este aproximativ aceeaşi. Un exemplu de structură din această categorie este tipul MoS_2 alături de CdI_2 descris anterior (fig. II.45).

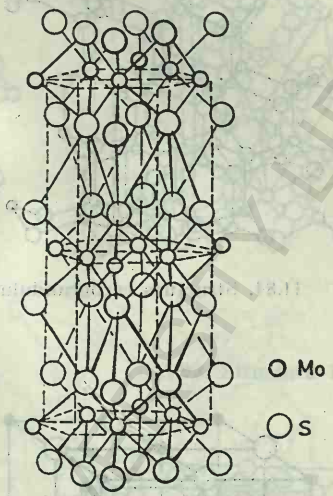
Reţeaua molibdenitului — ${}^{2}_{\infty}Mo^{[6]}S^{[3]}_{2}$ h este formată din plane ale atomilor de molibden, intercalate între cite două plane ale atomilor de sulf. Reţeaua apare astfel alcătuită din straturi în interiorul cărora atomii sînt legaţi covalent.

Poliedrele de coordinaţie sînt: prisma trigonală pentru Mo şi piramida trigonală pentru S (fig. II.79).

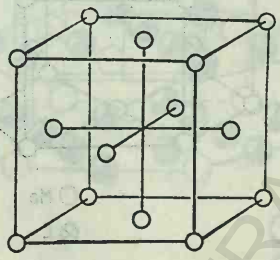
Acest tip de structură este caracteristic la sulfurile, seleniurile şi telururile de Mo şi W.

Tipurile structurale ale compuşilor moleculari sînt extrem de variate. Reţelele corespunzătoare — numite moleculare — sînt caracterizate prin legături covalente în interiorul unităţii structurale (molecula) şi legături van der Waals între unităţile structurale. Unitatea structurală, adică moleculele

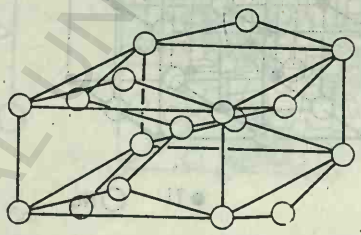
acestor reţele pot fi: atomi simpli (gaze inerte) molecule propriu-zise (în cazul substanţelor organice, Cl_2 Br_2, CH_4, Cl_4, NH_3 etc.) asociaţii de molecule finite (B_4O_2, P_4O_{10}) asociaţii finite de atomi (S_3,P_4) şi asociaţii infinite de atomi — liniare (Se, Te), plane (grafit), tridimensionale (proteinele „globulare").



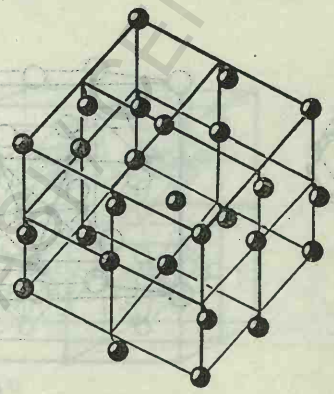
II.79. Reţeaua molibdenitului.



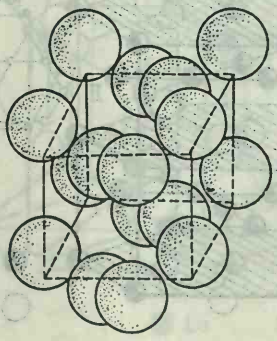
II.80. Structura staniului.



II.81. Structura indiului.

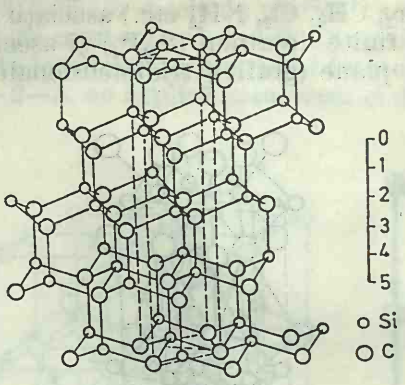


II.82. Structura arseniului.

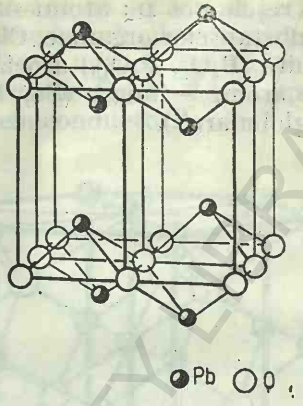


II.83. Structura seleniului.

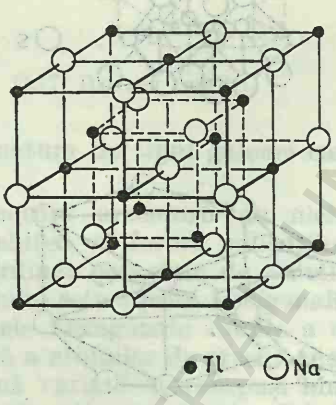
BCU ALEXANDRU IOAN CUZA CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



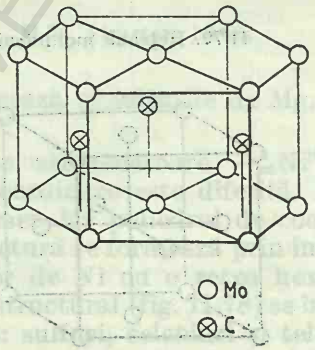
II.84. Structura carborundului.



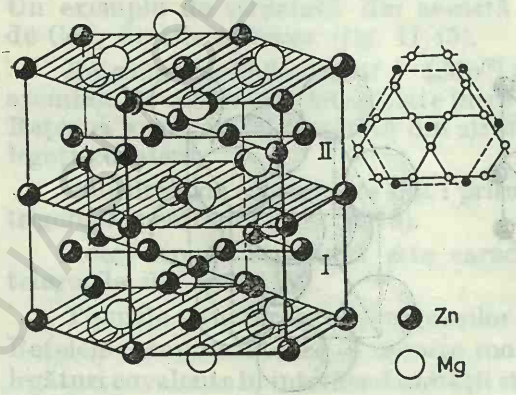
II.85. Structura PbO.



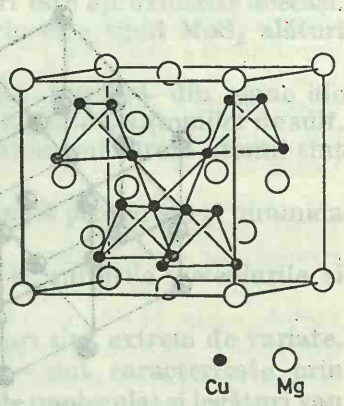
II.86. Structura NaTl.



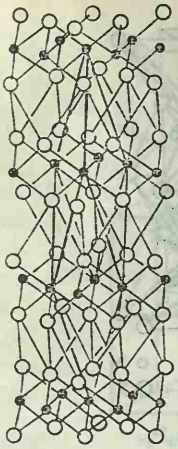
II.87. Structura MoC.



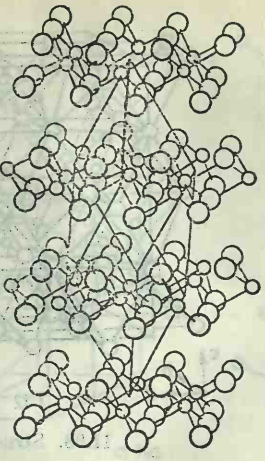
II.88. Structura $MgZn_2$.



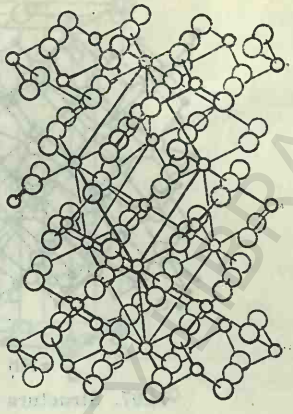
II.89. Structura $MgCu_2$.



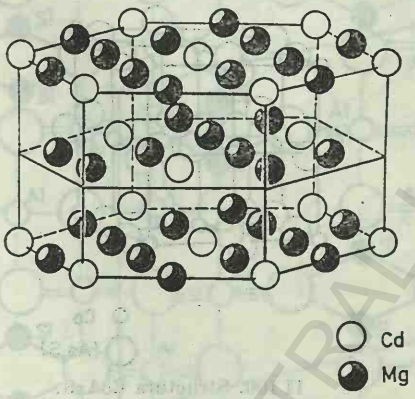
II.90. Structura $CdCl_2$.



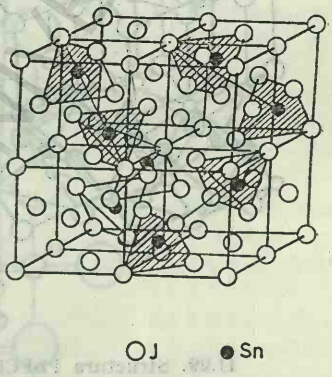
II.91. Structura BiI_3.



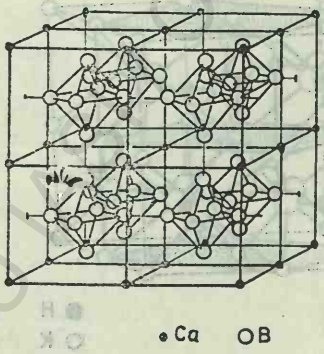
II.92. Structura FeF_3.



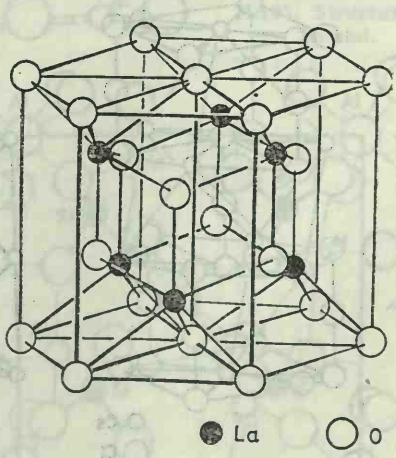
II.93. Structura Mg_3Cd.



II.94. Structura SnI_4.

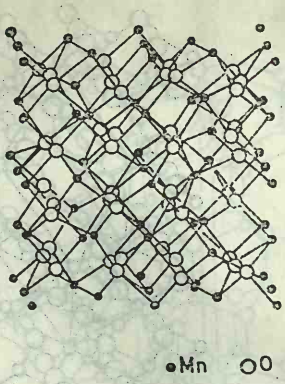


II.95. Structura CaB_6.

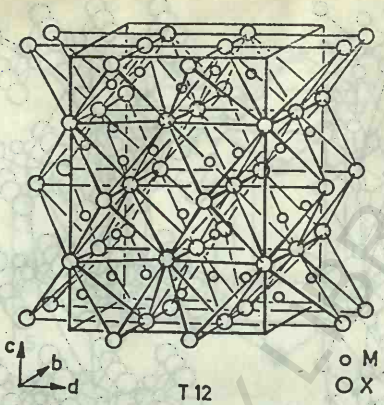


II.96. Structura La_2O_3.

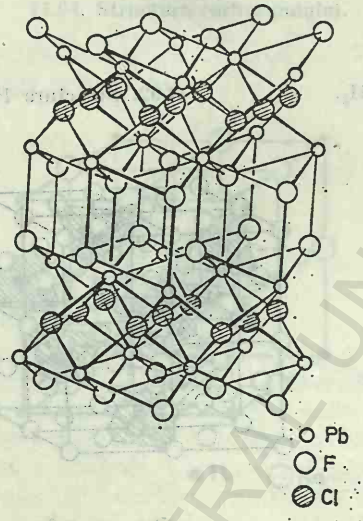
BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



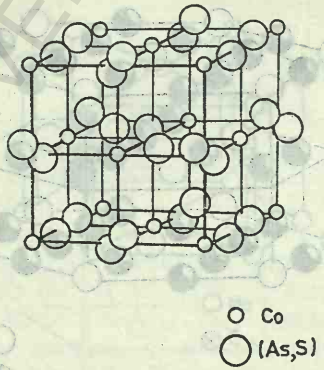
II.97. Structura Mn_2O_3.



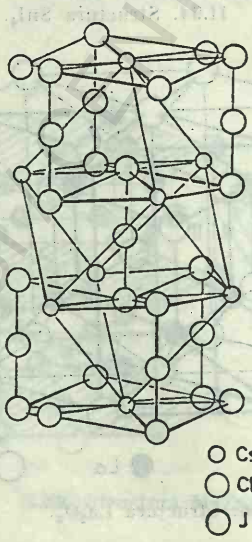
II.98. Structura Zn_3P_2.



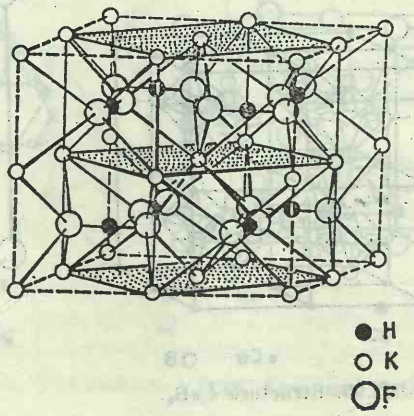
II.99. Structura PbFCl.



II.100. Structura CoAsS.

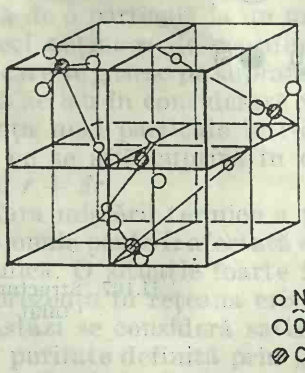


II.101. Structura $CsICl_2$.

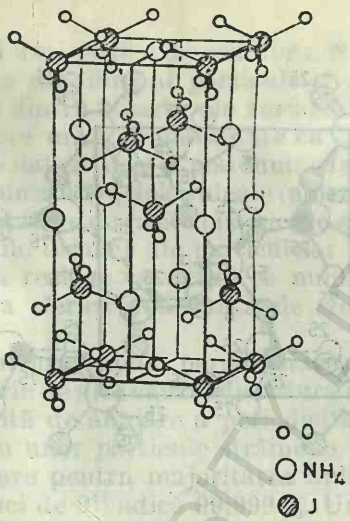


II.102. Structura KHF_2.

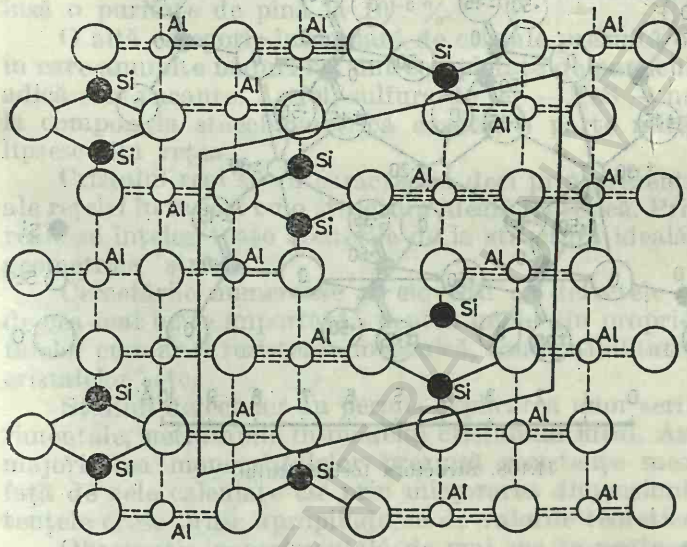
BCU IASI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



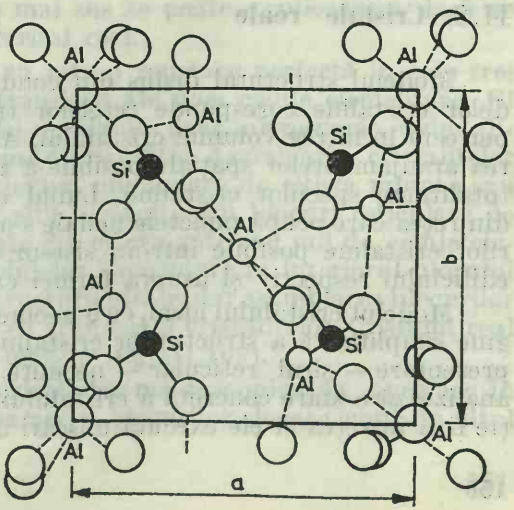
II.103. Structura $NaClO_3$.



II.104. Structura NH_4IO_4.

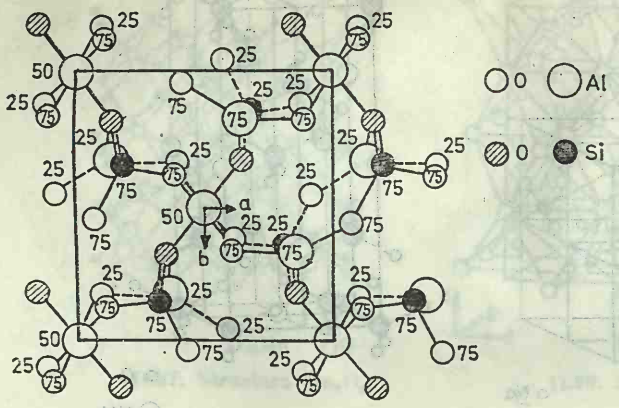


II.105. Structura distenului.

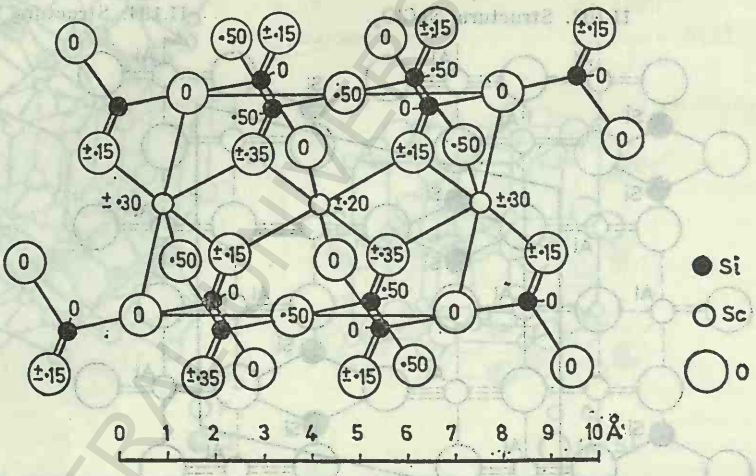


II.106. Structura andaluzitului.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



II.107. Structura silimanitului.



II.108. Structura tortveititului.

II.8. Cristale reale

Modelul structural dedus din condiția de omogenitate fizică a solidelor cristaline corespunde rețelelor tridimensionale cu o periodicitate perfectă în întreg volumul cristalului. Acest model ideal a permis deducerea aranjamentelor spațiale posibile a unor puncte materiale care includ totalitatea speciilor cristaline. Luînd în considerare natura particulelor din rețea care ocupă punctele nodale s-au obținut concluzii asupra structurilor cristaline posibile într-un sistem chimic anumit, asupra stabilității edificiului respectiv și asupra formei cristalelor.

Modelul cristalului ideal, cu o geometrie rigidă, reprezintă însă o imagine simplificată a structurilor cristaline reale. Chiar cea mai simplă reprezentare — șirul reticular — necesită precizări suplimentare dacă se analizează o stare concretă a cristalului. Particulele nodale nu au o poziție fixă în rețea ci ele execută mișcări de oscilație, de amplitudine varia-

bilă dependentă de temperatură, în jurul unei poziții de echilibru. Nodurile unei rețele ideale reprezintă pozițiile de echilibru al particulelor nodale. Datorită mișcării de oscilație distanțele dintre 2 particule variază în mod continuu. Din acest motiv există o foarte mică probabilitate ca la o distanță dată de o particulă la un moment dat să se afle mai mult de o particulă. Deci noțiunea de coordinare aplicată rețelelor ideale (numărul de particule care se găsesc pe suprafața unei sfere de rază r) își pierde semnificația dacă se iau în considerare vibrațiile termice ale particulelor nodale. Coordinanța unei particule într-o rețea reală se va defini ca numărul de particule ce se află cuprins în coroana sferică delimitată de sferele de rază r și $r + dr$.

În afara mișcării termice a particulelor nodale, periodicitatea rețelei tridimensionale poate fi afectată de o serie de alte cauze, de natura chimică sau mecanică. O situație foarte frecventă de anulare a periodicității este dată de prezența în rețeaua cristalină a unor particule străine, a impurităților. Astăzi se consideră satisfăcătoare pentru majoritatea aplicațiilor tehnice o puritate definită prin „cei cinci de 9" adică 99,999 %. Unele domenii ale științei și tehnicii, cum ar fi aceea a semiconductorilor, pretind însă o puritate de pînă la 10^{-6} %.

O altă categorie însemnată de cristale prezintă o structură reticulară în care anumite noduri nu sînt completate de particulele corespunzătoare, adică sînt vacante. Astfel, sulfura de fer — FeS — nu se obține niciodată la compoziția stoechiometrică exactă, o parte mică a atomilor de fier lipsesc din rețea.

Cristalul real se va caracteriza deci prin prezența unor imperfecțiuni ale rețelei în raport cu o structură ideală ipotetică. Prin defectele structurii reale se înțeleg toate abaterile de la structura ideală dedusă din ipoteze geometrice stricte.

Cercetările numeroase au dovedit că defectele rețelei cristaline sînt de cea mai mare importanță pentru unele din proprietățile fizice ale cristalelor cum ar fi rezistența mecanică, conductibilitatea electrică, creșterea cristalelor etc.

Studiul defectelor au permis explicarea unor serii de observații experimentale, netratabile în modelul cristalului ideal. Astfel s-a constatat că majoritatea monocristalelor prezintă rezistențe mecanice mult scăzute față de cele calculate iar prin micșorarea dimensiunilor cristalului rezistențele cresc brusc apropiindu-se de valorile teoretice.

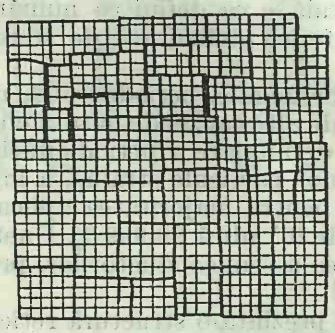
Observația experimentală de mai sus se poate explica ușor dacă se ține seama de construcția unui cristal real.

Un cristal macroscopic real nu este o repetare perfectă în cele trei direcții spațiale prin nenumărate translații ale unei celule elementare. El este compus din unități foarte mici decelabile doar microscopic, avînd dimensiuni de 10^{-3} — 10^{-5} cm, numite cristalite. Asamblarea cristalitelor nu este perfectă, ele prezentînd devieri unghiulare de cîteva minute sau secunde. Cristalitele la rîndul lor sînt alcătuite din blocuri reticulare de mărimea a 10^{-7} — 10^{-5} cm, formate din cîteva sute sau mii de celule elementare alăturate. Dispunerea celulelor elementare în interiorul blocului reticular respectă periodicitatea structurii ideale, dar asamblarea blocurilor între ele prezintă aceleași devieri ca și în cazul cristalitelor. Cristalul real va prezenta deci o structură în mozaic (fig. II.109).

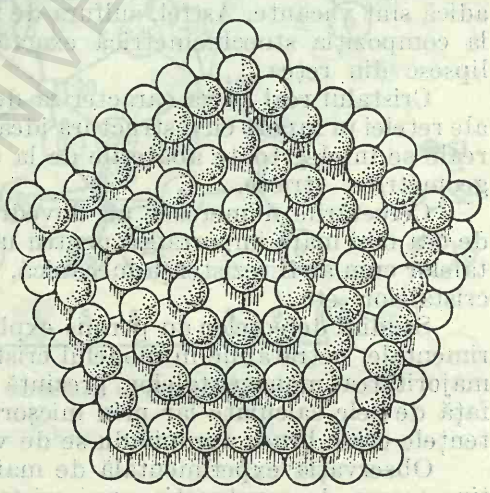
Este evident că distrugerea cristalelor macroscopice va avea loc în primul rînd la suprafețele de separare a blocurilor, legate unul de altul

prin forțe mai slabe decît cele care acționează în interiorul blocurilor unde periodicitatea (deci structura ideală) este respectată.

Prezența discontinuităților în structura de mozaic a cristalului real conduce la creșterea energiei potențiale și ca atare la mărirea reactivității. Structura în mozaic a cristalului real mai poate fi interpretată ca rezultatul concreșterii aproape paralele a unor indivizi cristalini mici aproape identici.



II.109. Structură mozaic.



II.110. Structură pentagonală regulată.

După Kittel, particularitățile cristalului real permit să se deducă reguli de aranjare a particulelor nodale care să conducă la structuri regulate, însă fără echivalente la cristalele ideale. Spre exemplu, în figura II.110 este reprezentată împachetarea compactă a unor sfere rigide în jurul unei axe de ordinul 5.

Se observă că în planurile perpendiculare pe A^5, sferele laturilor paralele nu vin în contact. Se observă de asemenea că axa A^5 este unică, spre deosebire de structurile admise de criteriul de omogenitate fizică a mediului cristalin, unde translația multiplică și axele de simetrie. (Reamintim că o rețea are toate elementele paralelipipedului elementar multiplicate într-o proporție indefinită, cu alte cuvinte unei rețele de particule îi corespunde o rețea de elemente de simetrie).

Structurile asemănătoare cu cea din fig. II.110 sînt extrem de rare (s-a observat de exemplu la împachetarea particulelor unei specii de virus). Cu toate acestea, ea este perfect admisibilă din punctul de vedere al structurii reale și ca atare trebuie luată în considerare. O simetrie de ordinul 5 al unor elemente structurale (inele pentagonale de tetraedri SiO_4 cu unghiul Si—O—Si de 180°) este ipoteza geometrică de bază a modelului propus de Tilton (teoria „vitronului") pentru explicarea structurii sticlelor.

Din cele expuse rezultă o diversitate mare de moduri prin care cristalul real diferă de ideal. Imperfecțiunile unui cristal pot fi amplificate și diversificate prin acțiuni externe ca iradieri cu radiații ionizante, tratamente termice, solicitări mecanice etc. Întrucît defecte de natură diferită joacă un rol diferit în definitivarea proprietăților cristalului real se impune găsirea unor criterii riguroase de sistematizare, care să cuprindă caracteristicile reticulare, influența asupra proprietăților și originea defectelor.

După Kleber [1] se pot deosebi următoarele grupe în ceea ce privește domeniile de acțiune a defectelor de structură:

A. Defecte macroscopice cu dimensiunile liniare peste 10^{-3} cm. Aici se includ defectele grosolane ca: fisuri, incluziuni etc.

B. Defecte microscopice, între 10^{-5} și 10^{-3} cm. Se pot pune în evidență cu microscopul.

C. Defecte submicroscopice, cu dimensiuni liniare sub 10^{-5} cm. Acestea din urmă se subîmpart în:

a) Defecte ultramicroscopice, între $4 \cdot 10^{-7}$ și 10^{-5} cm. Se pun în evidență cu ultramicroscoape sau pe cale roentgenografică. Aici intră structuri reale constituite din mici blocuri cu structură ideală, blocurile fiind așezate neparalel, la unghiuri mici unul față de altul („Structură mozaic").

b) Defecte amicroscopice, între 10^{-7} și $4 \cdot 10^{-7}$ cm.

c) Defecte punctiforme: goluri (vacanțe) reticulare, atomi sau ioni așezați greșit, provenind din rețeaua proprie sau o rețea străină, goluri de electroni sau electroni suplimentari în rețea.

După originea lor se deosebesc (Smekal [39]) defecte chimice și defecte mecanice de structură. Defectele mecanice iau naștere prin solicitarea mecanică a cristalului și sînt reprezentate prin fisuri, crăpături, dislocații etc.

Defectele chimice sînt de două categorii:

— defecte de construcție a rețelei gazdă (vacanțe și particule în locuri greșite, electroni suplimentari sau goluri de electroni);

— defecte aduse de impurități.

În unele cazuri poate fi util să se împartă diversitatea tipurilor de defecte structurale în următoarele grupe (Seeger):

1. Defecte de structură de dimensiune zero. Prin aceasta se înțelege un domeniu din cristal cu defecte de dimensiuni atomice (vacanțe reticulare, atomi în interstiții, atomi în locuri greșite, impurități).

2. Defecte unidimensionale. Suprafața limită între domeniul „ideal" și cel deranjat al cristalului este un canal cu diametrul de ordinul dimensiunilor atomice. Defectele se întind de-a lungul unor linii deschise sau închise prin cristal. Exemplele cele mai importante din acest grup sînt dislocațiile. Însă în această grupă intră și o separare aciculară într-un cristal în rest lipsit de defecte.

3. Defecte bidimensionale. Domeniile de cristal unde structura este deranjată prezintă dimensiuni atomice numai într-o singură direcție. În această grupă intră limitele granulelor și limitele de maclă.

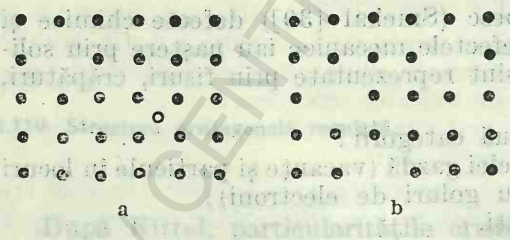
Formarea defectelor de rețea reprezintă un proces endoenergetic, deci cristalul real va avea un conținut energetic mai ridicat, în comparație cu cristalul ideal. Din acest motiv cristalul real este mai reactiv decît cristalul ideal. Cu toate că are energia internă mai mare, cristalul real (aflat în anumite condiții date) nu va tinde spontan să-și elimine defectele și să se reorganizeze într-o structură ideală, cu alte cuvinte prezintă o stabilitate termodinamică.

Explicația acestei situații este dată de faptul că starea de echilibru termodinamic respectiv stabilitatea unui sistem nu depinde doar de energia internă ci în condiții obișnuite ea este dată de un minim al energiei libere $\Delta F = U - T\Delta S$ (ΔF — variația energiei libere, la echilibru $\Delta F = 0$, U — energia internă, ΔS — variația de entropie, T — — temperatura absolută).

Din expresia de mai sus rezultă că perturbarea ordinii reticulare, ceea ce duce la creșterea energiei interne dar și a entropiei, nu este necesar să ducă la creșterea energiei libere și că dimpotrivă la temperaturi ridicate prin creșterea efectului entropic, o stare reală (dezordonată) poate fi favorabilă. Din punct de vedere structural aceasta înseamnă că structurile dezordonate sînt favorizate de temperaturile mai ridicate.

II.8.1. Defecte punctiforme

Cele mai simple defecte punctiforme sînt reprezentate de vacanțele (golurile) de rețea. Sub influența agitației termice o particulă se poate desprinde din poziția sa nodală și migra în interiorul cristalului. Dacă migrarea se realizează spre suprafață, deci particula se va elimina din rețea, se formează un defect Schottky iar dacă ea ocupă o poziție interstițială — un defect Frenkel (fig. II.111).



II.111. Defecte tip Frenkel (a) și Schottky (b).

De regulă, formarea defectelor tip Schottky într-un cristal ionic antrenează apariția unor goluri atît în rețeaua anionică cît și în rețeaua cationică, ansamblul păstrîndu-și neutralitatea electrică. Este însă posibil ca numărul golurilor anionice să fie mai mare decît al golurilor cationice. Neutralitatea electrică cere în aceste situații capturarea unui electron care va fi fixat într-o vacantă anionică, deci vacanța anionică acționează ca o sarcină pozitivă izolată, ea atrage și fixează un electron. Electronul fixat în vacanța anionică dă naștere unui centru de culoare F (*Farben Zentrum* — în l. germană) care afectează absorbția optică în vizibil, adică determină colorarea cristalului (vezi II.9). Dacă lipsește un cation al rețelei, vacanța cationică se comportă ca și cum o sarcină nega-

tivă ar fi localizată în acel nod și acționează ca o gaură pozitivă. Prin legarea lacunei pozitive de un ion (sau o pereche de ioni) negativ se formează centrele V care afectează absorbția în ultraviolet și de asemenea conductibilitatea electrică.

Într-un cristal ionic o lacună cationică poate fi compensată pentru asigurarea neutralității electrice și de variația valenței a unui număr de alți cationi. Spre exemplu FeO — izotip cu NaCl — formează de regulă rețele nestoechiometrice din care lipsește o parte a ionilor de Fe față de raportul stoechiometric 1 : 1. Compensarea neutralității electrice se realizează prin oxidarea la Fe^{3+} a cîte doi ioni Fe^{2+} pentru fiecare poziție vacantă.

Formarea de compuși nestoechiometrici ca urmare a vacanțelor de rețea nu este un caz izolat. El este perfect posibil în toate cristalele în care cel puțin un element este susceptibil de a-și modifica starea de oxidare. Oxizii metalelor tranziționale reprezintă un exemplu în acest sens.

Formarea cristalelor imperfecte prin așezarea unei particule în pozițiile interstițiale ale rețelei după mecanismul Frenkel este condiționată de dimensiunea particulelor, legătura internodală și de compactitatea rețelei. În cristalele ionice ea se va realiza, de regulă, prin plasarea cationilor în interstiții.

Cele două tipuri de defecte, Schottky și Frenkel, pot să coexiste în rețea și să migreze separat sub influența agitației termice pînă ce întîlnesc un defect complementar și se anulează (particula din interstiții trece într-o vacanță).

Este de remarcat că formarea defectelor Schottky duce la micșorarea densității cristalului pe cînd formarea defectelor Frenkel nu afectează valoarea densității.

Dacă condițiile geometrice permit, în interstițiile rețelei cristaline pot fi fixate particule suplimentare de aceeași natură sau diferite de componenții cristalului gazdă. Cristalul nestoechiometric al FeS se realizează prin fixarea unor atomi suplimentari de sulf în rețea. Clasa cea mai importantă de compuși realizați în acest mod este a combinațiilor interstițiale (vezi fig. II.7).

Impuritățile pot ocupa într-o rețea gazdă poziții interstițiale sau să substituie particulele proprii ale rețelei în poziții nodale. În cazul cînd valențele celor 2 ioni care se substituie sînt diferite se formează simultan și vacanțe ionice sau de sarcină.

Spre exemplu dacă în rețeaua germaniului se introduce un atom de As sau Ga în poziție nodală, acesta va căuta să realizeze o configurație izoelectronică cu atomii cristalului gazdă și astfel se vor ioniza menținînd în cîmpul lor electronul suplimentar (As) sau gaura pozitivă (Ga). Electronii excedentari sau găurile vor participa la conducerea curentului electric adică cristalul impurificat va prezenta o conductibilitate electrică mărită, față de cristalul pur, devenind un semiconductor.

În acest mod substituția atomilor rețelei gazdă cu alții de valență mai mică este echivalentă cu introducerea purtătorilor pozitivi de sarcină pe cînd substituția prin atomi cu valență mai mare cu aceea a purtătorilor negativi de sarcină. În primul caz cristalul va fi un semiconductor de tip *p* iar în cel de al doilea — de tip *n*.

Apariția particulelor străine în noduri, a particulelor în interstiții și a vacanțelor duce la deformarea rețelei prin contracție sau dilatare în funcție de dimensiunea efectivă a defectului.

Diversitatea defectelor punctiforme ale cristalelor reale au determinat elaborarea a mai multor sisteme de notații sau simbolizări grafice. În tabelul II.26 sînt prezentate notațiile după Wagner și Schottky.

După Kittel, printre defectele structurii ideale trebuie incluse și stările mai bogate în energie ale cristalului real în comparație cu acelea ale

Tabelul II.26

Notația defectelor de rețea

Defect	Notația	
	Wagner	Schottky
Cation în poziție interstițială	K_z^+	K ○
Vacanță cationică	(K^+) □	K □
Anion în poziție interstițială	A_z	A ○
Vacanță anionică	(A^-) □	A □

unui cristal aflat la zero absolut. Descrierea acestor stări este realizată în mod intuitiv prin migrarea în interiorul rețelei a unor particule fictive asociate propagării undelor.

Agitația termică a rețelei manifestată prin vibrațiile particulelor nodale constă din suprapunerea unor unde staționare. Aceste unde staționare pot fi descompuse într-o serie de unde progresive de diferite frecvențe astfel încît numărul lor să fie egal cu numărul undelor staționare. Acestor unde li se pot asocia unele particule fictive denumite fononi cu energia $E = h\nu$ (h — constanta lui Planck, ν — frecvența undei) prin analogie cu fotonii. Vibrațiile rețelei în ansamblu sînt astfel reprezentate prin mișcarea dezordonată a unui gaz de fononi iar interacțiunea undelor progresive între ele prin ciocnirile fononilor.

Absorbția de energie (prin iradiere de exemplu) duce la apariția de stări excitate ale solidului care de regulă se manifestă prin promovarea unui electron în banda de conducție, în banda de valență apărînd o lacună pozitivă. Nu orice absorbție de energie duce însă la apariția conductibilității fotoelectrice, cum este cerut de modelul de mai sus. Deci în aceste situații din urmă, absorbția de energie duce la o stare excitată a unui atom oarecare, electronul rămînînd însă legat. După un timp atomul poate reveni în starea inițială cedînd energia absorbită unui atom învecinat care la rîndul lui trece în stare excitată. Rezultă astfel o stare de excitație care se propagă ca o undă în tot cristalul. Particula fictivă asociată acestei unde și care reprezintă o pereche electron-lacună pozitivă legate între ele se numește exciton. Excitonul descrie deci o stare mobilă, excitată și neutră a unui cristal, și astfel migrarea excitonului duce la transportul energiei de excitație și nu a sarcinii electrice.

Defectele punctuale descrise alcătuiesc împreună cu dislocațiile cele 6 tipuri de imperfecțiuni primare ale cristalelor reale. Defecte primare pot genera la rîndul lor defecte secundare de același tip sau diferite.

Spre exemplu apariția unui electron liber într-o rețea cristalină determină polarizarea vecinilor săi și deci deformarea rețelei. Deplasarea

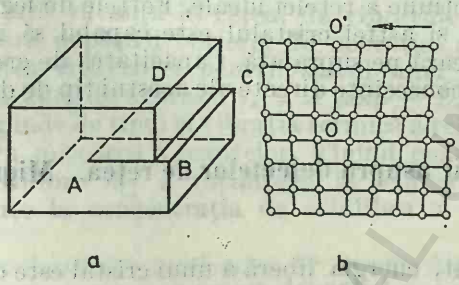
electronului este astfel îngreunată întrucît ea antrenează în mișcare și regiunea polarizată. Sistemul format din electron și regiunea polarizată se numește polaron. Polaronul reprezintă deci o particulă fictivă care corespunde deplasării în rețea a electronului împreună cu regiunea excitată.

II.8.2. Dislocații

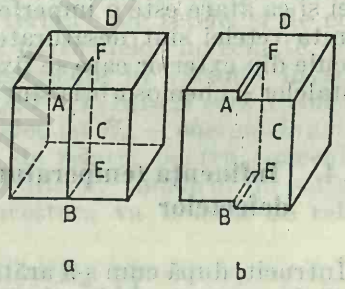
Dislocațiile reprezintă un tip special de defecte geometrice (mecanice) de structură, care pot fi definite ca perturbări ale unuia sau mai multor plane reticulare, în direcțiile de densitate reticulară maximă. Dislocațiile pot fi de două feluri : dislocații liniare sau în trepte și dislocații elicoidale.

Dislocația liniară este reprezentată schematic în fig. II.112.

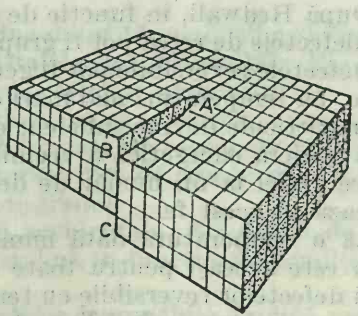
Din figură se vede că partea superioară a cristalului este deplasată față de cea inferioară prin alunecare de-a lungul planului ABCD. Fig. II.112 b prezintă imaginea structurală corespunzătoare, proiectată în direcția liniei AD. Se observă că astfel ia naștere un aranjament al atomilor unde, în general, se găsesc față în față n atomi dintr-un șir reticular și $n \pm 1$ atomi din șirul reticular vecin. Deplasarea este perpendiculară pe linia AD — numită linie de dislocație.



II.112. Dislocație liniară : *a*) schema dislocației în trepte ; *b*) model structural.



II.113. Formarea unei dislocații elicoidale.



II.114. Modelul structural al unei dislocații elicoidale.

Un al doilea tip de dislocație a fost descris de Burgers și denumit „dislocație elicoidală" (fig. II.113). Dislocația rezultă prin secționarea parțială (ABEF — fig. II.113 a) a unui bloc reticular și deplasarea unei părți a rețelei față de cealaltă cu o distanță egală cu o perioadă reticulară (fig. II.113 b).

În fig. II.114 este reprezentat modul de aranjare a atomilor în cazul dislocației elicoidale. După cum se observă, atomii sînt deplasați continuu

și cu valori mici față de rețeaua ideală. Un bloc reticular cu o dislocație elicoidală constă în ultima instanță nu din planuri reticulare suprapuse ca la rețeaua ideală, ci dintr-un singur strat care se înfășoară sub forma unei spirale prin rețea.

Linia AF din fig. II.113 reprezintă linia de dislocație. Vectorul reticular ce caracterizează deplasarea celor două părți ale rețelei una față de alta se numește „vector Burgers". La o dislocație liniară, linia de dislocație și vectorul Burgers stau perpendicular, în timp ce la dislocația elicoidală, ele sînt paralele.

Dislocațiile se caracterizează prin lungimea lor. Liniile de dislocație se întind fie între două defecte ale rețelei (suprafața exterioară, noduri formate de interacțiunea a două dislocații) a căror distanță reprezintă lungimea dislocației, fie formează bucle închise avînd o lungime proprie. Cristalele se mai caracterizează prin densitatea de dislocații egală cu numărul de dislocații pe unitatea de suprafață.

II.8.3. Defecte la suprafața cristalelor

Suprafața (fața) cristalului reprezintă o întrerupere a periodicității rețelei și ca atare este o imperfecțiune a rețelei ideale. Forțele de legătură la limita rețelei sînt nesaturate și astfel cristalul este capabil să rețină particule din exterior care se fixează pe suprafață. Capacitatea de creștere a cristalelor și chemosorbția sînt consecințe directe ale acestui tip de defect.

II.8.4. Influența temperaturii asupra defectelor de rețea. Migrarea defectelor

Întrucît, după cum s-a arătat, energia liberă a unui cristal este determinată de existența defectelor prin termenul entropic rezultă că formarea defectelor trebuie să fie influențată de temperatură.

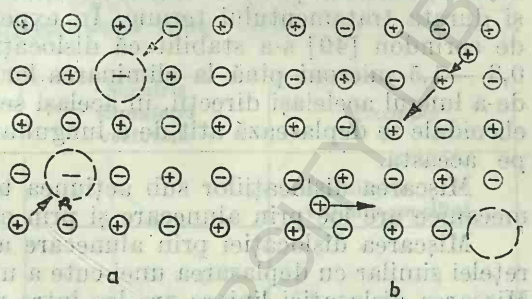
După Hedwall, în funcție de modul cum sînt influențate de temperatură, defectele de rețea pot fi grupate în reversibile și ireversibile.

Defectele reversibile pot fi generate de mișcarea termică a particulelor nodale. La temperaturi mai mari de zero absolut amplitudinea de vibrație a unor particule devine suficient de ridicată pentru a le permite să depășească bariera energetică a vecinilor și să părăsească poziția nodală, dînd naștere astfel la un număr de defecte. Defectele Schottky și Frenkel se formează în acest fel.

La o temperatură dată numărul de defecte formate în unitatea de volum este aceeași pentru toate cristalele unei specii. Creșterea concentrației defectelor reversibile cu temperatura este dată de relația exponențială $n_{\square} = n_0 (\exp - E_f/kT)$ unde $n_{\square}$ reprezintă numărul defectelor, n_0 — numărul particulelor rețelei, E_f — energia de formare a unui defect, k — constanta lui Boltzman, T — temperatura absolută. Rezultă deci că la temperatura de zero absolut concentrația de echilibru a defectelor reversibile este nulă și ea crește rapid cu temperatura pînă la topirea cristalului.

Defectele punctiforme ale rețelei cristaline nu au o poziție fixă în rețea. Ele sînt capabile să migreze prin schimb de loc cu particulele învecinate sau prin interstiții. Migrarea vacanțelor corespunde deci la o deplasare în sens invers a particulelor rețelei (fig. II.115).

Deplasarea vacanțelor permite să se explice o serie de constatări experimentale ca spre exemplu oxidarea metalelor. S-a obișnuit ca oxidarea metalelor să se reprezinte ca fiind legată de difuzia oxigenului molecular prin stratul superficial de oxid format în prima etapă. Dar moleculele de oxigen, datorită mărimii lor, nu pot difuza prin stratul de oxid. Oxidarea este continuată prin difuzia particulelor spre suprafață datorită migrării în sens invers a defectelor Schottky.



II.115. Migrarea defectelor punctiforme în rețea : *a*) vacanțe; *b*) particule interstițiale.

Migrarea vacanțelor este determinată de numărul de particule care înconjură vacanța în rețea, de vibrațiile termice ale rețelei și de energia necesară depășirii barierei de potențial a particulelor învecinate. Probabilitatea frecvenței pentru saltul unei particule în vacanța învecinată ν_s este dată de expresia $\nu_s = A\ (\exp - E_m/kT)$, în care A este o constantă ce depinde de tipul și vibrația termică a rețelei, iar E_m — energia de activare pentru mișcarea vacanțelor. Ținînd cont de relația pentru concentrația de echilibru $n_\square$ a vacanțelor la temperatura T, numărul de salturi în vacanțe la concentrația de echilibru a acestora va fi dată de relația :

$$\nu_{s\ ech.} = A\left[\exp\left(-\frac{E_f + E_m}{kT}\right)\right]$$

Defectele care apar în rețele cristaline datorită condițiilor de formare sau a solicitărilor la care sînt supuse cristalele sînt ireversibile. Ele dispar la o încălzire cu o viteză ce crește odată cu creșterea temperaturii.

Eliminarea defectelor ireversibile sub acțiunea temperaturii reprezintă motivarea teoretică a tratamentelor îndelungate de recoacere la care sînt supuse monocristalele după obținere (temperatura de recoacere se menține sub temperatura de topire cu cîteva zeci de grade).

Defectele ireversibile sînt de regulă accidentale. Ele diferă de la un cristal la altul pentru aceeași specie cristalină în funcție de condițiile de geneză.

Dependența de temperatură a defectelor ireversibile explică reactivitatea mai mare a fazelor cristaline obținute la temperaturi joase. Astfel MgO obținut prin calcinarea $MgCO_3$ la temperaturi de circa 500—600°C reacționează cu apa la rece formînd hidroxidul respectiv („magnezie caustică") în timp ce dacă calcinarea se conduce la temperaturi de peste 1400°C, rezultă un oxid inert a cărui hidratare necesită utilizarea vaporilor de apă saturați la presiunea de 8—10 atm.

Un cristal real va fi caracterizat deci printr-o sumă de defecte din care o parte scad cu creșterea temperaturii iar altele dimpotrivă se în-

mulțesc. Deci, deducerea gradului de perturbare la temperaturi ridicate al unei rețele reale din cunoașterea gradului de perturbare la temperaturi joase nu este posibilă.

Recoacerea unui monocristal la temperaturi ridicate în condițiile unei atmosfere de compoziție adecvată generează apariția unui număr mare de microincluziuni gazoase care se concentrează de-a lungul dislocațiilor (le „decorează"). Datorită acestui efect este posibilă urmărirea directă, microscopică, a migrării dislocațiilor cu creșterea temperaturii și durata tratamentului termic. În experiențe efectuate pe monocristale de corindon [40] s-a stabilit că dislocațiile se deplasează prin salturi de 0,3 —1,5 microni pînă la eliminarea lor. Dislocațiile apropiate migrează de-a lungul aceleiași direcții, în același sens sau în sens opus. Dislocațiile elicoidale se deplasează atît de-a lungul axei elicoidale cît și perpendicular pe aceasta.

Mișcarea dislocațiilor sub acțiunea temperaturii sau a unei solicitări mecanice are loc prin alunecare și prin cățărare.

Mișcarea dislocației prin alunecare are loc în planul de alunecare al rețelei similar cu deplasarea unei cute a unui covor de la un capăt la altul. Mișcarea dislocației liniare are loc între un nod al rețelei și o particulă a semiplanului excedentar 00′ (fig. II.112 b). În acest fel semiplanul 00′ devine un plan al rețelei iar planul învecinat semiplan excedentar. Dislocațiile elicoidale pot aluneca în orice direcție.

Mișcarea sub formă de cățărare este proprie numai dislocațiilor liniare. Ea constă în deplasarea semiplanului OO′ în adîncimea cristalului sau spre exteriorul lui (adică deplasarea dislocației în sus sau în jos în raport cu planul de alunecare). Mișcarea are loc prin trecerea particulelor aflate între nodurile rețelei pe marginea semiplanului OO′ (spre interior) sau prin anihilarea vacanțelor de rețea (spre exterior).

II.9. Relația între proprietățile fizice și structura cristalelor

Omogenitatea reală a cristalelor se manifestă prin anizotropia unora din proprietățile lor vectoriale. Variația mărimii unei anumite proprietăți fizice în funcție de direcție pentru un cristal dat depinde de natura proprietății și de structura cristalului și se exprimă prin simetria suprafeței vectoriale.

Mărimea absolută a unei anumite proprietăți fizice este determinată de natura și caracteristicile particulelor nodale, de interacțiunile care se stabilesc între ele și de structura cristalină concretă.

Unele din proprietățile fizice ale cristalelor se regăsesc aproape nemodificate în topitura substanței respective, în timp ce altele aparțin exclusiv stării solide.

O tratare sistematică a proprietăților fizice ale cristalelor impune deci luarea în considerare a caracterului vectorial, a simetriei suprafeței vectoriale și a dependenței proprietății de structura reală.

În tabelul II.27 este prezentată clasificarea proprietăților fizice după caracterul lor vectorial.

Pentru evidențierea influenței deosebite a structurii reale asupra unei categorii importante de proprietăți fizice Smekel deosebește:

1) proprietăți structural-sensibile, a căror mărime numerică este determinată hotărîtor de defectele de structură (rezistențele mecanice, luminiscența, conductibilitatea electrică) și 2) proprietăți structural-

insensibile (indicele de refracție, căldura specifică, susceptibilitatea magnetică) — determinate în primul rînd de natura particulelor nodale.

Demarcația între diferitele categorii de proprietăți este departe de a fi netă. Una și aceeași proprietate poate să depindă în anumite situații

Tabelul II.27

Clasificarea proprietăților fizice

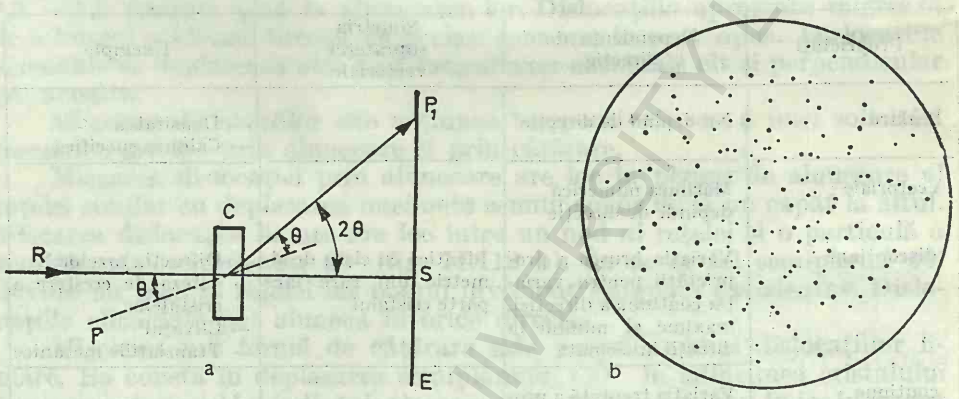
Proprietăți	Dependența de direcție	Simetria suprafeței vectoriale	Exemple
Scalare	Nu depind de direcție		— Densitatea — Căldura specifică
Vectoriale:	Mărimea numerică depinde de direcție		
discontinue	Variația bruscă a proprietății pentru variația continuă a direcției, maxime și minime în direcții învecinate	Identică cu clasa de simetrie din care face parte cristalul	— Difracția razelor X — Viteza de creștere a cristalelor — Clivajul — Translațiile mecanice
continue	Variația treptată a proprietății în funcție de direcție, maxime și minime la distanțe unghiulare mari și caracteristice		—
elipsoidale		Simetrie elipsoidală caracteristică sistemului cristalografic, cu elemente de simetrie infinite pentru sistemele de simetrie medie și superioară	— Deformații mecanice omogene — Indicele de refracție — Conductibilitatea[3] electrică — Susceptibilitatea magnetică — Conductibilitatea termică
neelipsoidale		De obicei identică cu clasa de simetrie holoedrică a sistemului cristalografic din care face parte cristalul (sau cu o altă clasă centrată)	— Elasticitatea unilaterală — Duritatea — Energia magnetocristalină — Piro și piezoelectricitatea

doar de natura particulelor nodale și de tipul de legătură, iar în altele de structura cristalină respectiv de defectele ei. Astfel culoarea albastră a ionilor cuprici este caracteristică atît pentru sulfatul de cupru solid cît și pentru soluțiile apoase ale sărurilor de cupru. Culoarea neagră a oxidului cuprie, în schimb, este legată de starea solidă, mai precis de polarizarea ionului de oxigen de către ionul cupric în stare solidă. Culoarea de iradiere a solidelor reprezintă o proprietate datorată exclusiv defectelor de rețea (centre *F*).

II.9.1. Difracţia pe reţele cristaline

O proprietate generală a tuturor substanţelor cristaline este aceea de a difracta radiaţiile cu lungimea de undă de acelaşi ordin de mărime cu parametrii şirurilor reticulare.

Descoperirea difracţiei pe reţele cristaline se datorează lui Max von Laue (1912). El a arătat că elucidarea naturii corpusculare sau ondulatorii a razelor X se poate realiza simultan cu dovedirea ipotezei structurii reticulare a cristalelor prin demonstrarea existenţei efectelor de difracţie



II.116a. Principiul metodei Laue: R — radiaţia incidentă; C — cristal; E — ecran; P — direcţia unui plan reticular; S — pată centrală; P — pată de interferenţă.
b. Lauegrama unui cristal cubic, în direcţia axei ternare.

a acestor radiaţii dacă sînt proiectate pe cristale. Experienţele realizate de asistenţii săi Friedrich şi Kipping pe un cristal de sulfat de cupru au pus în evidenţă fenomene de difracţie, aducînd astfel dovada ambelor ipoteze teoretice.

Difracţia razelor X constă în esenţă în dispersia razelor X incidente de către electronii particulelor constitutive ale reţelei sub forma unor unde sferice secundare, care interferează, rezultînd maxime şi minime de interferenţă distribuite periodic după direcţie.

Descoperirea difracţiei razelor X a fost urmată de dezvoltarea unor tehnici experimentale de cea mai mare importanţă pentru studiul structurii cristalelor. Ulterior s-au dezvoltat tehnici bazate pe difracţia electronilor şi neutronilor, care au extins utilizarea acestor metode la studiul tuturor categoriilor de compuşi chimici. Tehnicile experimentale actuale şi modul de interpretare al rezultatelor obţinute prin studiul difracţiei pe reţele cristaline vor fi arătate în detaliu în volumul II al acestei lucrări.

Pentru a obţine un efect de difracţie printr-o reţea tridimensională trebuie ca efectul de difracţie a tuturor atomilor reţelei să se însumeze, adică undele difractate să interfereze pozitiv. Dacă diferenţa de drum între undele difractate de doi atomi învecinaţi este numai cu puţin diferită de o lungime de undă întreagă, această diferenţă se amplifică, ajungînd după un număr oarecare de atomi la o completă întoarcere a fazei, deci la interferenţă negativă. De aceea, difracţia radiaţiei X prin cristale nu este un fenomen continuu, cum ar fi în mediile izotrope, de exemplu la gaze, ci unul discontinuu, care se produce numai în anumite direcţii. Aceste di-

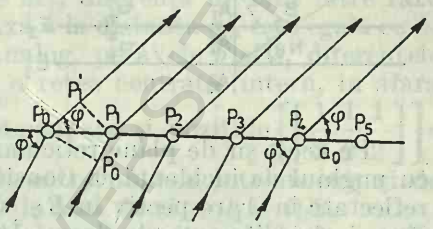
recții sînt determinate de distanțele dintre atomi, adică de mărimea celulei elementare (parametrii reticulari).

Stabilirea direcțiilor undelor difractate de un cristal permite determinarea dimensiunilor fundamentale ale rețelei respective.

II.9.1.1. Condițiile de difracție

Ecuațiile lui Laue.

Considerăm pentru început un șir reticular cu nodurile P_0, P_1 ..., și translația a_0 (fig. II.117).



II.117. Difracția radiației X pe un șir de puncte.

Asupra acestui șir reticular cade un fascicul de raze X paralele. În punctele P_0, P_1 ... radiația va fi dispersată. Considerăm acum un fascicul de raze paralele, difractate după un anumit unghi și căutăm să stabilim diferența de drum pentru 2 raze învecinate, după difracție. Ducem $P_0P_1' \perp P_1'P_1$ și $P_1P_1' \perp P_0P_1'$. Notăm cu $\overline{\varphi}$ unghiul radiației incidente cu șirul reticular și cu φ unghiul radiației difractate cu șirul de puncte. Pentru diferența de drum rezultă:

$$P_0P_1' - P_1'P_1 = a_0 \cos \overline{\varphi} - a_0 \cos \varphi = a_0(\cos \overline{\varphi} - \cos \varphi)$$

Razele difractate vor interfera pozitiv, dacă această diferență de drum este egală cu un multiplu întreg a lungimii de undă. Deci trebuie ca:

$$a_0(\cos \overline{\varphi} - \cos \varphi) = h.\lambda,$$

unde h este un număr întreg. În cazul unei rețele tridimensionale pentru maxime de intensitate a radiației difractate trebuie să fie îndeplinite 3 ecuații analoage:

$$a_0(\cos \overline{\varphi}_a - \cos \varphi_a) = h.\lambda$$

$$b_0(\cos \overline{\varphi}_b - \cos \varphi_b) = k.\lambda$$

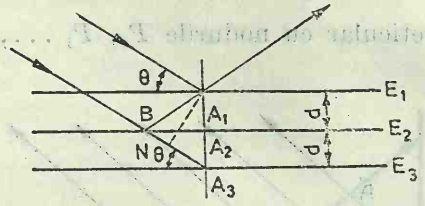
$$c_0(\cos \overline{\varphi}_c - \cos \varphi_c) = l.\lambda$$

Aceste ecuații sînt denumite ecuații Laue. În expresiile lor: $\overline{\varphi}_a$, $\overline{\varphi}_b$, $\overline{\varphi}_c$ sînt unghiurile pe care le formează fasciculul incident („radiația primară") cu vectorii reticulari a_0, b_0, c_0; φ_a, φ_b, φ_c sînt unghiurile corespunzătoare pentru radiația difractată; h, k, l sînt cifre întregi.

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ IAȘI

Concepția Wulff-Bragg (1913).

După Th. Wulff și W. L. Bragg, difracția radiației X într-un cristal poate fi privită ca un fel de reflexie a radiației pe planele reticulare ale rețelei. Evident că nu are loc o reflexie adevărată, deoarece fenomenul este de natură internă și nu depinde de forma suprafeței cristalului. Fie E_1, E_2 și E_3 trei plane reticulare paralele care se succed la aceeași distanță d (fig. II.118).



II.118. Difracția („reflexia") radiației X pe un șir de plane reticulare paralele.

Pe acest șir de plane reticulare cade un fascicul de radiații X paralele, cu unghiul de incidență θ. Considerăm interferența celor 2 raze care sînt reflectate în A_1 respectiv în B și se propagă apoi pe aceeași direcție. Calculăm și aici diferența de drum. În acest scop ducem $A_1N \perp BA_3$. Diferența de drum a celor două raze va fi $BA_1 - BN$, aceasta fiind distanța suplimentară pe care raza reflectată în B trebuie s-o parcurgă față de cea reflectată în A_1. Deoarece $BA_1 = BA_3$, diferența de drum căutată este $BA_3 - BN = NA_3$. Pe de altă parte avem:

$$NA_3 = A_1A_3 \cos(90° - \theta) = A_1A_3 \sin\theta = 2d \sin\theta.$$

O interferență pozitivă, deci un maxim de intensitate, se va observa atunci cînd este îndeplinită condiția

$$n \cdot \lambda = 2d \sin\theta$$

În această expresie („relația lui Bragg"), n este un număr întreg („ordinul interferenței").

Cele două condiții a lui Laue și a lui Bragg descriu aceleași fenomen de difracție. Pe cale matematică se poate demonstra ușor că ele sînt echivalente.

Din ambele condiții rezultă deci că maximele de difracție sînt distribuite în raport cu poziția fasciculului nedifractat la distanțe unghiulare caracteristice, determinate de echidistanțele planelor reticulare.

Tehnicile experimentale realizează condiția de obținere a maximelor de difracție prin:

— menținerea constantă a poziției cristalului (θ dat) și utilizînd un fascicul policromatic (λ variabil) de radiații X (metoda Laue);

— menținerea constantă a lungimii de undă (λ dat) și variația unghiului θ prin rotirea cristalului (metoda cristalului rotit) ori prin iradierea unui preparat pulverulent (metode cu pulberi) care prezintă o orientare haotică a planelor reticulare față de radiația incidentă.

II.9.1.2. Intensitatea radiației difractate

Maximele de difracție se caracterizează alături de poziție prin intensitatea lor. Intensitatea unui maxim este determinată de tipul structural, de frecvența (multiplicitatea) planelor reticulare și de natura particulelor nodale (în primul rînd de învelișul lor electronic) Contribuția acestor parametri se exprimă prin „factori" care apar în expresia de calcul a intensității alături de alți factori care țin de condițiile experimentale concrete.

Factorul de structură.

În ecuațiile lui Laue, la o reflexie hkl, diferența de fază între raze dispersate de către 2 puncte situate pe axa a la distanța a_0, este egală cu h. (Diferența de drum $= h.\ \lambda$). În mod analog, pe axele b și c, diferențele de fază sînt egale cu k respectiv l. La o rețea centrată intern, în afara pozițiilor [[000]] (colțurile celulei) sînt ocupate și pozițiile $\left[\left[\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\right]\right]$. Prin urmare, între undele dispersate de către un nod într-un colț și de atomul din centru va apare o diferență de fază de $(h + k + l)/2$.

Să considerăm acum cazul general al unei rețele cu cele 2 noduri: [[000]] și $[[xyz]]$ (x, y, z indicîndu-se în fracțiuni din a_0, b_0, c_0). În analogie cu cele arătate mai sus, se obține diferența de fază $\varphi = hx + ky + lz$, la dispersarea undelor. Unghiul de defazaj corespunzător este de $2\pi\varphi$. Presupunem deocamdată că amplitudinile undelor dispersate de cele 2 puncte sînt identice și egale cu 1. Unda rezultată se obține prin adunarea vectorială a celor 2 amplitudini, ținîndu-se cont de unghiul de defazaj, $2\pi\varphi$. Adunarea se efectuează în felul următor: se adună 1 (pentru prima undă) cu vectorul de oscilație a undei a doua, avînd componentele 1. cos $2\pi\varphi$ și 1. sin $2\pi\varphi$. Pentru a putea efectua adunarea, considerăm pe cei doi vectori reprezentați în planul numerelor complexe și astfel se obține pentru amplitudinea rezultantă:

$$F = 1 + 1\,(\cos 2\pi\varphi + i \sin 2\pi\varphi)$$

Conform relației lui Euler avem:

$$\cos 2\pi\varphi + i \sin 2\pi\varphi = [\exp\,(2\pi i\varphi)]$$

și deci:

$$F = 1 + [\exp(2\pi i\varphi)] \quad \text{sau} \quad F = 1 + (\exp[2\pi i(hx + ky + lz)])$$

Considerînd acum cazul mai general a unei celule elementare cu N poziții de noduri, avînd coordonatele x_r, y_r, z_r (cu r luînd valori de la $r = 1$ la $r = N$), amplitudinea rezultantă devine:

$$F_{hkl} = \sum_{r=1}^{N} [\exp 2\pi i(hx_r + ky_r + lz_r)]$$

F_{hkl} este denumit factor de structură, iar $[F_{hkl}]$ amplitudine structurală. Intensitatea radiației difractate este proporțională cu $[F_{hkl}]^2$.

Factorul atomic de formă.

Pînă aici am admis că diferitele noduri dispersează în acelaşi fel, cu amplitudinea 1. Dacă reţeaua este alcătuită din specii diferite de atomi, atunci în mod evident va trebui să ţinem seama de amplitudini de dispersie diferite. Notăm cu f, raportul dintre amplitudinea undei dispersate de un atom în poziţia r şi amplitudinea unei unde dispersate de către un electron individual şi obţinem o expresie mai completă pentru factorul de structură:

$$F_{hkl} = \sum_{r=1}^{N} f_r \exp\left[2\pi i(hx_r + ky_r + lz_r)\right].$$

În această expresie, f_r este factorul atomic de formă. Factorii f_r sînt proporţionali cu numărul electronilor atomilor dispersanţi (deci la atomi neutrii cu numărul lor de ordine) şi scad cu creşterea raportului sin θ/λ. Prin urmare, atomii de la începutul Sistemului Periodic posedă o capacitate de dispersie redusă, astfel, de exemplu la hidrogen, devine practic imposibil să se determine poziţiile exacte ale atomilor în reţea. Dificultăţi mai pot să apară şi prin aceea că ioni cu aceeaşi cifră de electroni, ca de exemplu Mg^{2+} şi Al^{3+} (numărul electronilor: 10) în compusul $MgAl_2O_4$, dispersează foarte asemănător. Valorile factorilor atomici de formă suferă şi o influenţă a temperaturii. Din cauza oscilaţiilor termice ale atomilor, diferitele plane reticulare nu mai sînt perfect netede şi astfel scad intensităţile radiaţiei difractate. Corelaţia dintre valoarea f_r a atomului şi aceea a atomului în poziţie de repaus, f_0, este următoarea:

$$f_r = f_0 \exp\left(-\frac{B \sin^2 \varphi}{\lambda^2}\right)$$

Aici B este o constantă care depinde de natura atomului sau ionului şi de temperatură.

Factorul de frecvenţă a planelor reticulare.

Considerăm o reţea cubică şi comparăm între ele radiaţiile difractate pe planele reticulare (311) şi (111).

Ştim că în sistemul cubic, simbolul (311) corespunde icositetraedrului deltoidal, cu 24 de feţe şi simbolul (111) octaedrului cu 8 feţe. În cazul unui preparat pulverulent, fără orientare preferenţială a granulelor cristaline („textură"), pentru toate planele reticulare probabilitatea de a ocupa poziţii anumite este aceeaşi. Prin urmare, intensitatea unei linii din spectrul de difracţie depinde şi de frecvenţa cristalografică a planului difractant, prin intermediul unui factor de frecvenţă a planelor reticulare.

Formule de intensitate

Intensitatea unui fascicul de radiaţii dispersate nu depinde numai de reţeaua difractantă, deci de factorii amintiţi pînă aici, ci şi de alţi factori de natură geometrică şi fizică.

Spre exemplu, indicăm formula de intensitate a liniilor spectrale în cazul difracției pe un preparat pulverulent:

$$I_{hkl} \sim A.p. \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \cdot F^2_{hkl}$$

Semnificația factorilor este următoarea:

I_{hkl} = intensitatea reflexiei *hkl* (suprafața cuprinsă între curba de intensitate a radiației difractate și linia fondului, în domeniul unghiului Bragg θ).

A = factor de absorbție, depinzînd de λ, θ, masa moleculară a preparatului ș.a.m.d.

p = factor de frecvență a planelor reticulare

Expresia:

$$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$$

este denumită factor de polarizare. Acesta derivă din faptul că dispersia razelor X este provocată de către electronii atomului dispersant. Aceștia nu pot oscila decît perpendicular pe direcția radiației, iar un electron dat nu dispersează pe direcția oscilațiilor. Prin urmare, componenta vectorului de oscilație în planul razei incidente și difractate devine cu atît mai mică, cu cît 2θ se apropie de valoarea 90°. Expresia indicată mai sus pentru factorul de polarizare este valabilă pentru radiația primară nepolarizată.

Un al doilea factor este condiționat prin faptul că reflexia nu se produce cu precizie absolută la unghiul Bragg θ, ci în interiorul unui domeniu unghiular, evident foarte mic. Acest factor, cu expresia:

$$\frac{1}{\sin \theta \cdot \cos \theta}$$

poartă denumirea de factorul Lorentz.

Un al treilea factor, bazat pe considerente pur geometrice, are expresia:

$$\frac{\cos \theta}{\sin 2\theta}$$

și se numește factor geometric.

La un loc, factorul de polarizare, factorul Lorentz și cel geometric duc la expresia:

$$\frac{1+\cos^2 2\theta}{2} \cdot \frac{1}{\sin \theta \cdot \cos \theta} \cdot \frac{\cos \theta}{\sin 2\theta} = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{4 \sin^2 \theta \cos \theta}$$

Determinarea echidistanțelor din poziția maximelor de difracție și intensității maximelor permite identificarea structurii cristaline.

Figurile de difracție după montajul clasic al lui Laue (fig. II.116) — lauegrame — redau simetria cristalelor după direcția de iradiere. Dacă

direcția fasciculului incident de radiații corespunde cu direcția unei axe de simetrie a cristalului, simetria așezării petelor de interferență în lăuegramă reflectă exact simetria așezării planelor reticulare reflectante în cristal, în raport cu axa aleasă.

Diagramele Laue nu permit deosebirea claselor de simetrie centrate de cele necentrate, fenomenul fiind el însuși centrosimetric. Într-adevăr reflexele pe un plan oarecare $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ nu se deosebesc prin nimic de reflexele

Tabelul II.28

Cele 11 clase Laue

Sistemul cristalografic	Clasa Laue	Clasa de simetrie
Triclinic	$\bar{1}$	1, $\bar{1}$
Monoclinic	$2/m$	2, m, $2/m$
Rombic	mmm	222, $mm2$, mmm
Tetragonal	$4/m$ $4/mmm$	4, $\bar{4}$, $4/m$ 42m, $4mm$, 422, $4/mmm$
Trigonal	$\bar{3}$ $3m$	3, $\bar{3}$ $3m$, 32, $\bar{3}m$
Hexagonal	$6/m$ $6/mmm$	6, $\bar{6}$, $6/m$ $6m2$, $6mm$, 622, $6/mmm$
Cubic	$m3$ $m3m$	23, $m3$ $\bar{4}3m$, 432, $m3m$

pe planul opus $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$, deoarece se produc de fapt pe același șir de plane reticulare paralele.

Cu ajutorul lauegramelor putem separa 11 grupe de simetrie (clase Laue), corespunzător celor 11 clase de simetrie centrate. Fiecare clasă Laue va cuprinde deci mai multe clase de simetrie.

II.9.2. Simetria proprietăților fizice

Variația mărimii unei proprietăți fizice în funcție de direcție se exprimă prin simetria suprafeței vectoriale, adică prin înfășurătoarea razelor vectoare trasate în toate direcțiile din centrul cristalului, sub forma unor segmente proporționale cu mărimea lor numerică.

Caracterul anizotrop al substanțelor cristalizate se evidențiază prin mărimi diferite ale proprietăților vectoriale în direcții diferite, ceea ce duce la o suprafață vectorială diferită de o sferă. În cazul cînd suprafața vectorială este o sferă, substanța cristalină este izotropă pentru proprietatea respectivă.

Dacă într-un plan oarecare, proprietatea urmărită nu depinde de direcție, adică secțiunea prin înfășurătoare este circulară, direcția perpendiculară pe acel plan reprezintă o direcție de izotropie (în raport cu proprietatea respectivă).

Caracterul izotrop sau anizotrop al unei substanțe cristaline în raport cu o anumită proprietate precum și numărul direcțiilor de izotropie depinde de sistemul cristalografic. Direcțiile de izotropie sînt fie în coincidență cu o axă de simetrie, fie într-o poziție determinată în raport cu axele de simetrie și caracteristică speciei cristaline respective.

II.9.2.1. Proprietăți vectoriale discontinue

Singurele proprietăți în raport cu care substanțele cristaline nu prezintă caracter izotrop și nici direcții de izotropie indiferent de sistemul cristalografic sînt proprietățile vectoriale discontinue. Ele definesc deci starea cristalină anizotropă întrucît substanțele amorfe sînt izotrope în raport și cu aceste proprietăți. Caracter vectorial discontinuu prezintă viteza de creștere și descreștere a cristalelor și unele proprietăți legate de coeziune.

Din studiul creșterii cristalelor rezultă (vezi Capitolul V) că diferențele în vitezele de creștere ale fețelor necchivalente determină în esență morfologia cristalului, caracterizată, la rîndul ei, printr-o formulă de simetrie. Simetria suprafeței vectoriale în cazul vitezelor de creștere (respectiv dizolvare) va fi deci aceeași cu a clasei de simetrie din care face parte substanța cristalizată.

Coeziunea se definește ca rezistența opusă de un corp acțiunilor exterioare care tind să îi schimbe forma sau volumul. În cap. II.5 s-a arătat că tăria legăturilor internodale, deci forța de coeziune dintre particulele constitutive, este invers proporțională cu distanța dintre 2 particule. Întrucît din fig. II.10 rezultă că parametrii șirurilor reticulare sînt o funcție discontinuă a direcției, rezultă că și coeziunea va varia în mod discontinuu cu direcția.

Dintre proprietățile legate de coeziune, caracterul vectorial discontinuu este pregnant la unele deformații rupturale și plastice: clivajul și translația mecanică.

Clivajul reprezintă o deformație rupturală, constînd în proprietatea unor cristale de a se desface după fețe plane în urma acțiunii orientate a unor forțe mecanice externe mai puternice decît coeziunea.

Clivajul fiind legat de coeziune, este determinat în mod hotărîtor de factori structurali și de intensitatea legăturilor internodale. Planele după care clivează cristalul sînt plane de mare densitate reticulară, perpendiculare pe direcțiile de minimum de coeziune. Corelarea celor două condiții determină calitatea clivajului, deosebindu-se:

— clivaj perfect; clivajul se produce cu ușurință iar fețele obținute prin clivare sînt plane cu luciul sidefos (ex. mică și ghips);

— clivaj foarte bun: cu fețe plane și luciu sticlos (ex. calcit, baritină, feldspat);

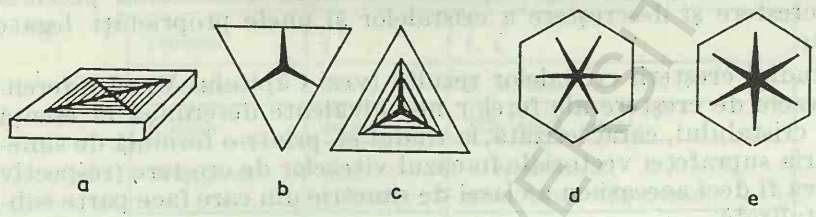
— clivaj bun: cu fețe aproape plane și luciu atenuat (ex. fluorină, augit și amfibol);

— clivaj imperfect: cu fețe de clivaj mai puțin plane, luciu gras și cu o suprafață în trepte sau concoidale;

— clivajul cu totul imperfect; cînd această structură a suprafețelor neregulate este și mai accentuată.

Spre exemplu, dacă se compară diamantul cu blenda, ambele de același tip structural, se constată că planele reticulare cele mai dense sînt (111) urmate de (110) și (100). Diamantul clivează perfect după planul (111) și cu o calitate descrescîndă a clivajului după (110) și (100). Blenda în schimb clivează numai după (110) și niciodată după (111), întrucît aceste plane sînt formate alternativ dintr-un singur fel de ioni și deci după direcția perpendiculară, coeziunea este maximă.

Clivînd un cristal în toate direcțiile echivalente, se obține forma de clivaj a acelui cristal. Un cristal poate cliva în același timp în mai multe forme toate avînd însă aceeași simetrie, identică cu simetria proprietății. Celor 7 sisteme cristalografice le corespund 7 clase de simetrie a clivajului, identice în cadrul fiecărui sistem cu clasa holoedrică.



II.119. Figuri de lovire (*a*—*d*) și de presiune (*e*) la : *a*) NaCl (100) ; *b*) NaCl (111) ; *c*) calcit (0001) ; *d*) și *e*) mică (001).

Translațiile mecanice, spre deosebire de clivaj reprezintă o deformație plastică constînd din alunecări treptate cu amplitudine variabilă a unor porțiuni din masa unui corp solicitat unilateral. Din punct de vedere structural, translația mecanică reprezintă alunecarea unor pachete reticulare paralele, de grosimi diferite, de-a lungul unor plane reticulare de mare densitate. Direcția de translație este un șir reticular cu parametri mici. Planele de clivaj pot fi și plane de translație, însă direcțiile de clivaj și translație vor fi diferite. Astfel, în cazul NaCl, dacă se imprimă într-un plan reticular (100) o deplasare în direcția axei A^2 cristalul va cliva, în schimb dacă deplasarea se va face după o axă A^4, va avea loc o translație.

Simetria proceselor de translație se poate urmări prin figurile de lovire și presiune. Dacă se lovește cu un vîrf ascuțit sau se presează cu un vîrf bont o față de cristal, se obțin o serie de crăpături sub formă de stea cu mai multe brațe (fig. II.119). Sistemul de crăpături reprezintă translații iar simetria figurii corespunde simetriei cristalului.

II.9.2.2. Proprietăți vectoriale continue

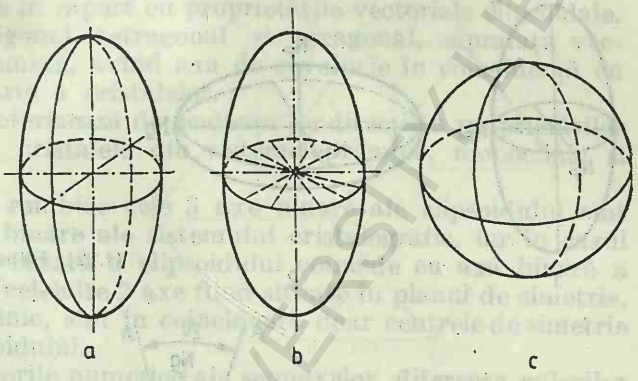
După simetria și forma suprafeței vectoriale, proprietățile vectoriale continue pot fi clasificate în :

— proprietăți vectoriale elipsoidale ;
— proprietăți vectoriale neelipsoidale.

II.9.2.2.1. Proprietăţi elipsoidale

După cum arată şi denumirea lor, suprafaţa vectorială este un elipsoid.

Elipsoidul se defineşte ca o suprafaţă închisă cu secţiunile principale (secţiuni care trec prin centrul de greutate) eliptice sau circulare (fig. II.120).



II.120. Cele 3 tipuri de elipsoizi : *a*) elipsoid cu 3 axe ; *b*) elipsoid de revoluţie ; *c*) sferă.

Forma geometrică generală a elipsoizilor este elipsoidul cu 3 axe, de simetrie ortorombică — $3A^23PC$ (fig. II.120 a). Elipsoidul este definit prin mărimea celor 3 axe ale sale, în coincidenţă cu cele 3 digire.

Elipsoidul cu 3 axe prezintă două forme particulare: elipsoidul de revoluţie, cînd două din cele 3 axe binare devin egale şi sfera cînd toate cele 3 axe sînt egale.

Elipsoidul de revoluţie (fig. II.120 b) este definit prin mărimea a 2 axe şi are o simetrie infinită $A^\infty{}_\infty A^2{}_\infty P\pi C$.

Sfera (fig. II.120 c) este definită în întregime prin diametrul ei iar simetria tot infinită, este ${}_\infty A^\infty{}_\infty PC$.

Din proprietăţile cunoscute ale acestor elipsoizi rezultă următoarele:

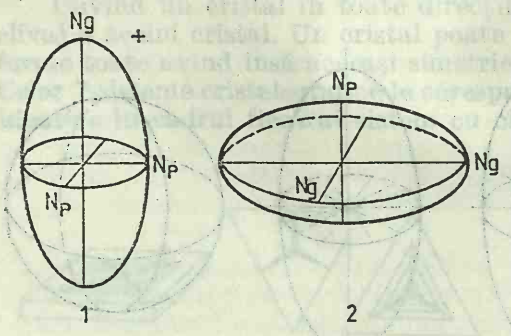
— Toate secţiunile prin sferă sînt cercuri, iar cercurile care trec prin centru au diametre egale.

— Toate secţiunile prin elipsoidul de revoluţie sînt eliptice cu excepţia celor perpendiculare pe axa de revoluţie care sînt circulare.

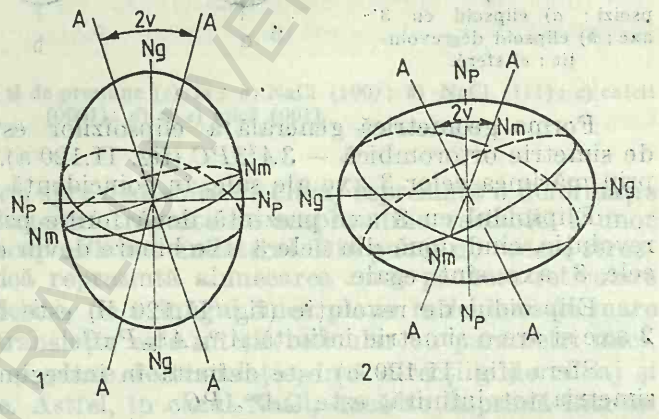
— Elipsoidul cu 3 axe prezintă în general secţiuni eliptice. Se poate demonstra pe cale geometrică că aceşti elipsoizi prezintă două serii de secţiuni circulare perpendiculare pe două direcţii egal înclinate în raport cu axele binare, adică unghiul format de cele două direcţii este bisectat de 2 axe binare.

Suprafeţele vectoriale corespunzătoare unui elipsoid de revoluţie prezintă deci o direcţie (axă) de izotropie care se confundă cu axa de revoluţie (elipsoid uniax). Cele 2 mărimi liniare care definesc elipsoidul uniax sînt axa de revoluţie şi diametrul cercului care trece prin centrul (adică de fapt cele 2 axe ale elipsei, care rotită în jurul unei axe generează elipsoidul de revoluţie). Dacă axa de revoluţie este mai mare ca diametrul cercului, elipsoidul se numeşte pozitiv, în caz contrar uniax negativ (fig. II.121).

Elipsoidul cu 3 axe geometrice prezintă 2 direcţii de izotropie a suprafeţei vectoriale din care motiv se mai numeşte biax. El este definit prin mărimile liniare corespunzătoare celor 3 axe binare şi după unghiul format de cele 2 direcţii de izotropie. Dacă unghiul ascuţit al celor 2 direcţii de izotropie este bisectat de axa cea mai lungă, elipsoidul este biax pozitiv, dacă este bisectat unghiul obtuz de aceeaşi axă—biax negativ (fig. II.122).



II.121. Elipsoid uniax pozitiv (1) şi negativ (2).



II.122. Elipsoid biax pozitiv (1) şi negativ (2).

Precizăm că notaţiile din figurile II.121 şi II.122 corespund celor folosite la descrierea proprietăţilor optice. Din fig. II. 122 rezultă unele particularităţi geometrice importante pentru studiul simetriei proprietăţilor fizice. Astfel secţiunea principală definită de axele binare pentru care mărimea semiaxelor geometrice are valori extreme (N_g şi N_p în fig. II.122) conţine şi direcţiile de izotropie. Semiaxa geometrică intermediară, perpendiculară pe planul primelor două (N_m), determină valoarea unghiului dintre direcţiile de izotropie întrucît este egală cu raza celor 2 secţiuni circulare care trec prin centrul elipsoidului. Astfel elipsoidul biax este perfect definit dacă se cunosc cele 3 semiaxe sau cele 2 semiaxe extreme şi unghiul direcţiilor de izotropie ($2V$ în fig. II.122), după cum rezultă din relaţia:

$$\cos V = \frac{N_p}{N_m}\sqrt{\frac{N_g^2 - N_m^2}{N_g^2 - N_p^2}}$$

Se observă totodată că în planul secţiunii principale diferenţa între mărimile numerice ale vectorilor proprietăţii studiate $N_g - N_p$ este maximă

și reprezintă astfel o caracteristică a substanței cristaline, fiind o măsură a anizotropiei sale.

Elipsoidul uniax poate fi considerat și sub acest aspect un elipsoid biax particular cu unghiul $2V = 0$, mărimea $N_g - N_p$ avînd însă aceeași semnificație ca în cazul anterior.

Simetria suprafeței vectoriale pentru o proprietate elipsoidală depinde de sistemul cristalografic al substanței studiate. Astfel în cazul sistemului cubic această suprafață este o sferă, adică substanțele cristalizate în sistemul cubic sînt izotrope în raport cu proprietățile vectoriale elipsoidale.

Pentru sistemele trigonal, tetragonal și hexagonal, suprafața vectorială este un elipsoid uniax, avînd axa de revoluție în coincidență cu axa principală de simetrie a cristalelor.

Elipsoidul biax caracterizează dependența de direcție a proprietăților fizice elipsoidale pentru cristalele din sistemele rombic, monoclinic și triclinic.

În cazul cristalelor rombice cele 3 axe binare ale elipsoidului sînt în coincidență cu axele binare ale sistemului cristalografic, iar în cazul celor monoclinice o axă binară a elipsoidului coincide cu axa binară a sistemului cristalografic, celelalte 2 axe fiind situate în planul de simetrie. În cazul sistemului triclinic, sînt în coincidență doar centrele de simetrie ale cristalelor și elipsoidului.

În toate cazurile valorile numerice ale semiaxelor, diferența valorilor extreme, semnul elipsoizilor și valoarea unghiului dintre direcțiile de izotropie depind de specia cristalină studiată și sînt constante fizice caracteristice ale acesteia.

În categoria proprietăților vectoriale elipsoidale se încadrează unele proprietăți legate de coeziune (deformațiile omogene, alunecarea simplă) și proprietățile legate de interacțiunea unei forme de energie electromagnetică cu substanța cristalină (proprietățile termice, optice, electrice și magnetice).

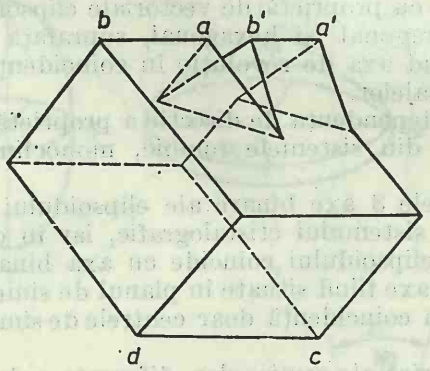
Deformațiile omogene. Deformațiile produse prin dilatarea termică și compresiunea hidrostatică sînt uniforme și elastice, adică afectează în aceeași măsură parametrii șirurilor reticulare paralele care revin la valoarea inițială cînd acțiunea agentului extern deformator încetează.

Simetria elipsoidală a fenomenului se pune în evidență cu ușurință dacă se încălzește sau se comprimă uniform o sferă tăiată din masa unui cristal. Sub acțiunea agentului extern, sfera ia forma elipsoidală corespunzătoare sistemului său cristalografic. Mărimile vectoriale care exprimă calitativ și cantitativ aceste fenomene sînt coeficienții liniari de dilatare și de compresibilitate. Este demn de remarcat că cei 2 coeficienți prezintă în general valorile maxime și minime în aceeași direcție.

Alunecări simple (macle mecanice). Spre deosebire de deformațiile omogene și analog translațiilor, alunecările simple sînt deformații plastice. Alunecarea simplă constă în deplasarea cu amplitudine constantă într-un anumit plan sau într-o anumită direcție a unei porțiuni din masa cristalului, sub acțiunea unei solicitări mecanice orientate. Porțiunea deplasată se orientează apoi în poziție simetrică față de porțiunea rămasă nedeformată (fig. II.123).

Din fig. II.123 se observă că volumul porțiunii deplasate și unghiul fețelor ce se întretaie după muchia orizontală au rămas nemodificate, în schimb axa ternară iese acum prin vîrful b' (în loc de a') și stă în poziție de maclă cu axa A^3 a părții neschimbate a cristalului.

Alunecarea simplă este o proprietate elipsoidală care poate fi considerată o deformaţie regulată, constînd din alunecarea progresivă a unor straturi sau plane reticulare cu anumită orientare de-a lungul unei anumite direcţii. Alunecarea se face proporţional cu depărtarea planelor reticulare de un plan rămas fix care separă partea deformată şi nedeformată a cristalului. Proprietatea este în acelaşi timp şi polară, întrucît alunecarea se face numai într-un singur sens al direcţiei.



II.123. Alunecare simplă la calcit.

Proprietăţi optice. Viteza de propagare a luminii într-un anumit mediu este o proprietate vectorială descrisă prin elipsoizii corespunzători simetriei mediului.

Dacă o undă luminoasă de intensitate I_0 cade pe suprafaţa de separare a 2 medii de densităţi diferite, ea este despărţită în 3 părţi: o parte este reflectată (I_r) şi se întoarce în mediul de incidenţă, o altă parte este absorbită (I_a) iar a treia parte este transmisă şi refractată (I_t) adică suferă o schimbare a vitezei şi direcţiei de propagare.

$$I_0 = I_a + I_t + I_r$$

În cazul unui mediu izotrop direcţia de propagare a radiaţiei reflectate şi refractate sînt date de legile reflexiei şi refracţiei (fig. II.124): unghiul de incidenţă este egal cu unghiul de reflexie, iar schimbarea direcţiei de propagare prin refracţie se realizează astfel încît între unghiul de incidenţă şi unghiul de refracţie să existe relaţia $\frac{\sin i}{\sin r} = N$. Numărul N este indicele de refracţie al mediului de transmisie în raport cu mediul de incidenţă. În condiţii constante (lungimea de undă a razei luminoase, natura mediului de incidenţă şi de refracţie, temperatură) el reprezintă o constantă caracteristică a sistemului format din cele 2 medii. Întrucît de obicei mediul de incidenţă este aerul, indicele de refracţie va caracteriza substanţa solidă.

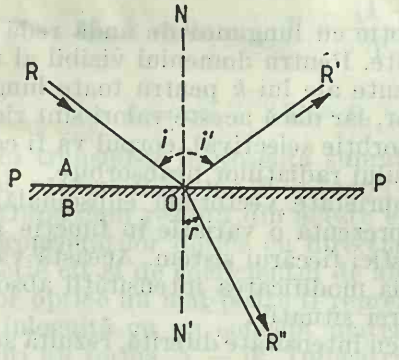
Faţă de cristalele izotrope, în care apare o singură rază refractată (monorefringenţă), în cristalele anizotrope raza incidentă este descompusă în 2 raze care se propagă cu viteze diferite în direcţii diferite. Fenomenul se numeşte dublă refracţie iar cristalele birefringente.

Fenomenul dublei refracţii se poate observa cu ajutorul cristalelor de spat de Islanda (cristale romboedrice de calcit transparent). Un ase-

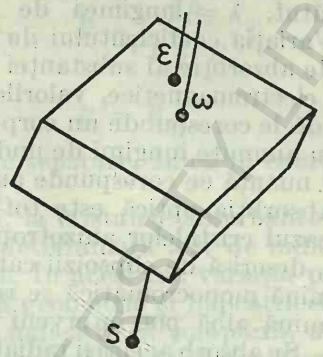
menea cristal nu se comportă față de lumină ca o simplă lamă cu fețe paralele, ci dacă se observă un obiect prin transparență, acesta apare dedublat (fig. II.125).

Cele 2 raze care apar prin dedublarea razei incidente sînt polarizate.

Dacă din punctul de vedere al apariției fenomenului de dublă refracție toate cristalele optic anizotrope se comportă asemănător, ele se diferențiază însă între ele după proprietățile celor 2 raze.



II.124. Reflexia și refracția luminii.



II.125. Dubla refracție.

În cazul cristalelor din singoniile medii una din cele 2 raze respectă legea refracției, adică în cazul unei incidențe normale una din raze se propagă nedeviată. Această rază se numește rază ordinară. Cea de a 2-a rază, numită rază extraordinară, nu respectă legile refracției.

Cristalele din singoniile inferioare dau naștere, prin dedublarea razei incidente, la 2 raze extraordinare. Ele prezintă 2 direcții de monorefringență din care cauză se mai numesc optic biaxe.

Direcțiile de izotropie ale elipsoizilor indicilor de refracție (indicatricea cristalului) corespunzători fiecărui sistem cristalografic reprezintă direcții de monorefringență și se numesc axe optice.

În mod analog unghiul $2V$ se va numi unghiul axelor optice, iar diferența $N_g - N_p$ birefringența maximă a cristalului. Exprimînd relația intensităților prin rapoarte parțiale la un flux unitar se obține:

$$\frac{I_t}{I_0} + \frac{I_a}{I_0} + \frac{I_r}{I_0} = T + A + R = 1$$

Mărimile T, A, R numite transmitanță, reflectanță și absorbanță caracterizează proprietățile optice ale corpului în raport cu cele ale fluxului (compoziția spectrală). De raportul relativ al acestora depinde transparența, luciul și culoarea cristalului. Ele sînt mărimi macroscopice, depinzînd alături de structura și compoziția chimică a mediului optic studiat de calitatea suprafeței și grosimea acesteia.

Pentru medii izotrope neabsorbante ($A = 0$), în cazul unei incidențe normale, R depinde numai de indicele de refracție după legea lui Fresnel,

$$R = \frac{(N-1)^2}{(N+1)^2}, \text{ de unde } T = \frac{4N}{(N+1)^2}.$$

Slăbirea în intensitate a fasciculului de lumină la traversarea unui mediu este exprimată prin relația:

$$I_t = I_0\left[\exp\left(-\frac{4\pi}{\lambda}kd\right)\right] = I_0[\exp(-k'd)],$$

în care k reprezintă coeficientul de absorbție, d — grosimea stratului străbătut, λ = lungimea de undă.

Variația coeficientului de absorbție cu lungimea de undă redă spectrul de absorbție al substanței studiate. Pentru domeniul vizibil al radiațiilor electromagnetice, valorilor scăzute ale lui k pentru toate lungimile de undă le corespunde un corp incolor, iar dacă aceste valori sînt ridicate pentru anumite lungimi de undă (absorbție selectivă), corpul va fi colorat într-o nuanță ce corespunde amestecului radiațiilor neabsorbite.

Absorbția optică este tot o proprietate vectorială elipsoidală, deci k în cazul cristalelor anizotrope va prezenta o variație în funcție de direcție, descrisă de elipsoizii caracteristici fiecărui sistem. Această variație în lumină monocromatică se reduce la modificarea intensității absorbite. În lumină albă pot interveni însă trei situații:

— Se absorb aceleași radiații dar cu intensitate diferită, rezultă aceeași culoare în intensitate diferită.

— Se absorb în mod egal radiații diferite, rezultă culori diferite cu aceeași intensitate.

— Absorbția variază atît în ce privește radiația cît și intensitatea, rezultă culori diferite în tonalități diferite.

Acest fenomen, adică variația culorii în funcție de direcția de observație se numește pleocroism.

Întrucît în general nu există o relație precisă între poziția indicatricei și poziția elipsoidului coeficienților de absorbție, iar aceasta din urmă este greu de definit, prin convenție, culorile de pleocroism se definesc în raport cu direcțiile $N_g - N_m - N_p$ chiar dacă ele nu coincid cu așa-zisele culori fudamentale (corespunzătoare axelor suprafeței de absorbție).

În cazul cînd mediul este absorbant relația pentru R și T se modifică în funcție de mărimea coeficientului de absorbție și grosimea stratului străbătut. Astfel pentru situațiile cînd k are valori scăzute

$$R = \frac{(N-1)^2 + k^2}{(N+1)^2 + k^2}$$

iar

$$T = (1-R)[\exp(-k'd)] = \frac{4N}{(N+1)^2}[\exp(-k'd)]$$

Dacă mediul de absorbție are o grosime finită, adică prezintă două suprafețe de separare, radiația transmisă de suprafața de incidență va suferi o reflexie multiplă pe cele 2 suprafețe de separare însoțită de transmisii succesive, atît în mediul de incidență cît și în cel de transmisie, pînă la amortizare completă. Relațiile generale ale lui T și R vor fi:

$$T = \frac{(1-R_0)^2[\exp(-k'd)]}{(1-R_0^2)\cdot[\exp(-2k'd)]} \qquad R = \frac{R_0[1-(2R_0-1)(\exp(-k'd))]}{1-R_0^2[\exp(-2k'd)]}$$

Aceste relații, în care R_0 reprezintă reflectanța suprafeței de separare, sînt valabile pentru orice valoare a unghiului de incidență (pentru incidență normală $R_0 = \frac{(N-1)^2 + k^2}{(N+1)^2 + k^2}$). Relația permite deducerea relațiilor particulare pentru situațiile:

a) $k = 0$, $\quad T = \frac{(1 - R_0)^2}{1 - R_0^2}$, $\quad R = \frac{2R_0}{1 + R_0}$;

b) $d = \infty$, $\quad T = 0$, $\quad R = R_0$;

c) transmisie în absența suprafeței de separare, adică în cadrul aceluiași mediu $R_0 = 0$, $T = [\exp(-k'd)]$.

După cum rezultă din aceste expresii, la cristalele absorbante variația proprietăților optice cu direcția este determinată atît de indicele de refracție cît și de coeficientul de absorbție. În acest caz variația proprietăților optice nu mai poate fi reprezentată geometric și indicatricea reală este înlocuită cu un concept matematic, indicatricea complexă, ai cărei vectori au forma $N - ik$. Indicatricea complexă poate fi considerată ca fiind alcătuită din 2 elipsoizi, unul corespunzător lui N, altul pentru k.

Forma celor 2 suprafețe ce intervin în alcătuirea indicatricei complexe este dependentă de sistemul de cristalizare al cristalului. În cazul cristalelor cubice, indicatricea complexă este alcătuită din 2 sfere concentrice de rază k și N, în cazul cristalelor uniaxe din 2 suprafețe de rotație coaxiale definite prin N_g, N_p respectiv k_g, k_p, iar în cazul cristalelor rombice din 2 suprafețe coaxiale (din care nici una nu este de rotație) avînd trei indici principali de refracție și trei coeficienți principali de absorbție N_g, N_m, N_p, k_g, k_m, k_p, perpendiculari între ei și în coincidență din punctul de vedere al direcției.

În cazul cristalelor monoclinice, indicatricea complexă prezintă o singură axă comună, care coincide ca direcție cu axa b cristalografică, celelalte axe găsindu-se în planul de simetrie fără să se suprapună. În sistemul triclinic singurul element comun al celor 2 suprafețe ce alcătuiesc indicatricea complexă este centrul de simetrie.

Relațiile deduse mai sus sînt valabile doar pentru reflecția regulată a luminii, care corespunde reflexiei de pe suprafețe lucioase, plane (oglindă).

În cazul unor suprafețe rugoase, pline cu asperități, lumina este reflectată difuz.

Pentru a explica reflexia difuză a luminii, Zollner consideră că radiația pătrunde în interiorul mediului unde suferă numeroase reflexii pe particulele dispuse haotic înainte de a se reîntoarce la suprafață. Spre deosebire de această explicație, în care suprafața de separare nu joacă nici un rol, Bouguer consideră că reflexia difuză este o însumare a reflexelor regulate pe numeroasele fațete microscopice ce alcătuiesc suprafața mată și care sînt înclinate statistic la toate unghiurile posibile în raport cu suprafața macroscopică (a eșantionului).

În prezent se admite că ambele fenomene au loc în mod simultan și deci radiația reflectată de o suprafață are o componentă regulată corespunzînd reflexiei Fresnel și o componentă difuză determinată de remisia radiației pătrunse în interiorul mediului.

Spre deosebire de reflexia regulată în care direcţiile radiaţiilor reflectate şi transmise sînt determinate de unghiul de incidenţă şi proprietăţile optice ale mediului reflectător, iar cele două componente în care se scindează radiaţia incidentă sînt polarizate (cel puţin parţial) în cazul reflexiei difuze, radiaţia reflectată este distribuită simetric în raport cu normala la suprafaţă şi este nepolarizată indiferent de unghiul de incidenţă şi de polarizarea radiaţiei incidente. După o direcţie oarecare, reflectanţa este dată de relaţia $R_\alpha = R_n \cos \alpha$ (legea lui Lambert) adică : reflectanţa după o direcţie oarecare este proporţională cu reflectanţa totală după direcţia normală la suprafaţa şi cosinusul unghiului format de direcţia dată cu normala la suprafaţă.

Considerînd numai componenta difuză, reflectanţa şi transmitanţa unui mediu de grosime finită se obţin după Kubelka şi Munk din relaţiile :

$$T = \frac{2L}{(s + k + L)\,[\exp(Ld)] - (s + k - L)]\,[\exp(-Ld)]}$$

$$R = \frac{s([\exp(Ld)] - [\exp(-Ld)])}{(s + k + L)[\exp(Ld)] - (s + k - L)\,[\exp(-Ld)]}$$

în care :

k — coeficientul de absorbţie;

s — coeficientul de difuzie;

$L = \sqrt{k(k + 2s)}$

Pentru condiţii particulare, relaţiile se simplifică obţinînd :

a) medii nedifuzate $s = 0$, $R = 0$, $T = \exp(-kd)$ (legea Lambert-Beer);

b) $d = \infty$, $T = 0$, $R = \frac{s}{s + k + L}$ sau sub formă implicită $\frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s}$ relaţia Kubelka-Munk.

Ambele mărimi, k şi s, sînt funcţii vectoriale continue. Forma suprafeţelor vectoriale poate să difere de elipsoizi, dar simetria este identică cu a elipsoizilor caracteristici fiecărui sistem cristalografic.

Proprietăţile optice ale cristalelor sînt determinate astfel de un grup de trei mărimi vectoriale N, k şi s. Mărimea lor depinde alături de direcţie, de lungimea de undă a luminii incidente. Variaţia lungimii de undă determină variaţia coeficientului de absorbţie exprimat în spectrul de absorbţie şi dispersia indicelui de refracţie.

Substanţele neabsorbante prezintă o dispersie „normală" a indicelui de refracţie, adică N creşte monoton cu scăderea lungimii de undă a radiaţiei incidente (fig. II.126).

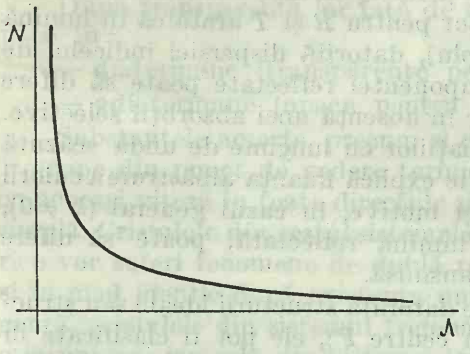
Substanţele absorbante prezintă, în schimb, dispersia anormală a indicelui de refracţie, adică indicele de refracţie prezintă o variaţie bruscă (un maxim şi un minim) în regiunea de absorbţie selectivă (fig. II.127).

Coeficientul de difuzie, s, depinde aproximativ invers proporţional de diametrul mediu al particulelor şi este independent de lungimea de

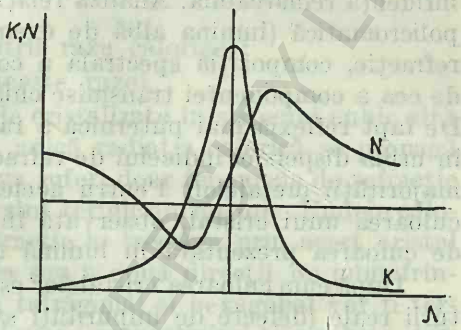
undă în domeniul vizibil al spectrului. În domeniul ultraviolet crește odată cu scăderea lungimii de undă.

Urmărind prin intermediul relațiilor stabilite pentru R și T, influența celor 3 mărimi vectoriale asupra proprietăților optice macroscopice (transparența, luciul și culoarea) se pot stabili anumite regularități.

Astfel, corpurile transparente au valori k și s scăzute sau egale cu 0. Dacă aceste valori sînt ridicate (mai ales k) corpul este opac, iar dacă k



II.126. Dispersia normală a indicelui de refracție.



II.127. Dispersia anormală a indicelui de refracție.

este scăzut și s ridicat — translucid. Transluciditatea este de fapt o transmisie difuză cu $T = [\exp(-sd)]$ cînd $k = 0$, deci pentru o grosime foarte mare T tinde spre zero și corpul devine opac.

Luciul este o caracteristică calitativă a unei suprafețe, constînd în capacitatea de a reflecta lumina fără difuzie și deci este exprimat prin raportul dintre componenta regulată și componenta difuză a fasciculului reflectat. Prin urmare luciul este cu atît mai pronunțat cu cît s este mai mic. Componenta regulată la rîndul ei crește cu N și k conform relației lui Fresnel. Dependența componentei regulate din fasciculul reflectat de k explică situația, aparent paradoxală, că un mediu optic absoarbe cu atît mai puțin cu cît este mai puternic absorbant. De fapt absorbția se referă la partea de flux transmisă de către suprafața eșantionului, care este slăbit cu atît mai mult cu cît k este mai mare și nu la fluxul incident din care o parte este întotdeauna reflectată la suprafața de separare a două medii optice diferite.

După mărimea coeficientului de absorbție și a indicelui de absorbție deosebim:

— Luciu sticlos, caracteristic cristalelor cu $N = 1{,}3 - 1{,}9$ și cu valori scăzute sau nule ale coeficientului de absorbție (fluorină, cuarț, gheață).

— Luciu adamantin, se întîlnește la cristale cu valori ridicate ale indicelui de refracție (1,9 — 2,6) și valori scăzute sau nule pentru k (diamant, zircon, blendă).

— Luciu semimetalic, caracterizează substanțele cristaline cu indice de refracție ridicat (2,6 — 3) și cu valori medii ale coeficientului de absorbție (cuprit, cinabru, hematit).

— Luciu metalic, caracteristic cristalelor cu $N > 3$ și valori ridicate ale coeficientului de absorbție.

Culoarea substanțelor este rezultatul absorbției selective a unor radiații monocromatice din domeniul vizibil al radiațiilor electromagnetice (3600 — 8000 Å), deci este determinată în mod hotărîtor de valorile coeficientului de absorbție pentru diferite lungimi de undă. Culoarea depinde însă și de celelalte 2 mărimi vectoriale N și s.

În cazul cristalelor cu fețe plane și luciu, în mod evident s nu are o influență remarcabilă. Analiza relațiilor pentru R și T arată că în lumină policromatică (lumina albă de exemplu), datorită dispersiei indicelui de refracție, compoziția spectrală a componentei reflectate poate să difere de cea a componentei transmise chiar în absența unei absorbții selective. De fapt reflexia mai puternică a radiațiilor cu lungime de undă scăzută în urma dispersiei indicelui de refracție explică nuanța albăstruie a culorii majorității metalelor. Pentru aceleași motive, în cazul general ($k \neq 0$), culoarea unui cristal, observată în lumină reflectată, poate să difere de culoarea prezentată în lumină transmisă.

După cum culoarea cristalelor este datorată structurii ideale sau structurii reale (defecte de impurități sau centre F), ele pot fi clasificate în idiocromatice (sulfat de cupru, magnetit), respectiv alocromatice (rubin-Al_2O_3 impurificat cu 0,5—2% Cr_2O_3).

În cazul cristalelor alocromatice, coeficientul de absorbție variază cu concentrația impurității colorante după relația $k = \varepsilon . C$, în care ε reprezintă coeficientul molar de extincție a impurității. Întrucît concentrația impurității este redusă și k va avea valori scăzute, culoarea observată prin reflexie este de obicei identică cu cea observată prin transmisie. Dacă cristalul colorat alocromatic este pulverizat, culoarea sa se deschide în urma creșterii pierderilor prin reflexie determinată de multiplicarea suprafețelor de separare pentru același drum optic.

Cristalele idiocromatice au valorile coeficientului de absorbție relativ ridicate. Din acest motiv componenta regulată a fluxului reflectat de pe suprafața lor poate să reprezinte o parte însemnată a fluxului total. Pulverizarea, prin micșorarea componentei regulate, duce deci în general la închiderea culorii.

La unele specii cristaline puternic absorbante, componenta regulată poate să tindă spre unitate, adică să devină dominantă, ceea ce duce la o denaturare completă a culorii. În acest caz anularea reflexiei regulate prin pulverizare restabilește culoarea proprie. Dacă cristalul prezintă fețe plane lucioase are în general și o culoare deschisă, iar dacă substanța cristalină este compactă (agregate) culoarea agregatului poate fi închisă în raport cu pulberea. Spre exemplu pirita în stare compactă are o culoare galbenă sau argintie cu luciu metalic, în timp ce sub formă de pulbere prezintă culoarea neagră a sulfurilor de fier. Asemănător hematita se prezintă sub formă de agregate compacte de culoare neagră în timp ce pulberea prezintă culoarea roșie caracteristică a oxizilor de fier.

Pe aceste observații se bazează folosirea culorii urmei lăsate de un mineral pe o placă de porțelan mată, la identificarea mineralelor.

Proprietăţile termice. Substanţele cristaline, din punct de vedere al proprietăţilor termice, se comportă la fel ca şi din punct de vedere optic, aceasta deoarece radiaţiile calorice prin natura lor ondulatorie se aseamănă perfect cu radiaţiile luminoase, fiind situate însă într-o regiune de lungime de undă mult mai ridicată. Aceasta duce la regăsirea acelorași fenomene în cazul radiaţiilor termice ca şi în cazul radiaţiilor luminoase, adică radiaţiile termice vor produce fenomene de: reflexie, refracţie, dublă refracţie etc.

După transparenţa lor faţă de radiaţiile termice, solidele pot fi grupate în:

— diatermane (transparente pentru raze calorice);

— adiatermane (opace pentru aceste raze).

Substanţele amorfe, precum şi cele cristalizate în sistemul cubic sînt izotrope din punct de vedere termic, adică radiaţia calorică se propagă cu aceeaşi viteză în toate direcţiile şi va suferi doar fenomene de refracţie simplă. Cristalele din restul sistemelor sînt termic anizotrope. Undele calorice vor suferi fenomene de dublă refracţie la trecerea prin acest cristal şi în mod identic după existenţa uneia sau a două direcţii de monofringenţă, cristalele din sistemul trigonal, tetragonal şi hexagonal vor fi termic uniaxe, iar cele din sisteme triclinice, monoclinice şi rombice, termic biaxe.

Corpurile care sînt opace din punct de vedere optic sînt în toate cazurile şi adiatermane. Reciproca însă nu este valabilă. Cristalele optic-transparente nu sînt întotdeauna diatermane, adică analog cu absorbţia selectivă a razelor din spectrul vizibil şi razele calorice pot să fie absorbite în mod selectiv. Cristalele care prezintă o absorbţie selectivă a unor radiaţii calorice se numesc termocroice. În general sînt foarte puţine substanţe termic incolore (NaCl, KCl, AgCl, ZnS), majoritatea fiind termocroice.

Propagarea radiaţiilor calorice prin solide se caracterizează prin conductibilitatea lor termică, proprietate vectorială continuă cu simetrie elipsoidală. Vectorul corespunzător, coeficientul de conductibilitate termică sau conductivitatea termică λ reprezintă fluxul caloric Q (cantitatea de căldură transmisă în unitatea de timp prin unitatea de arie) corespunzător unui gradient de temperatură de 1° pe unitatea de lungime.

$$Q = \lambda \frac{dT}{dx}$$

Conductivitatea termică depinde de natura substanţei şi de temperatură. Ea este mai mare pentru metale decît pentru solide nemetalice. În raport cu conductivitatea termică a argintului considerată 100, celelalte metale acoperă domeniul zecilor şi unităţilor pe cînd solidele nemetalice a zecimilor şi sutimilor (cu excepţia grafitului — 30).

Variaţia conductivităţii cu temperatura este descrisă prin curbe cu un maxim situat în domeniul temperaturilor foarte joase.

Conductivitatea termică măsurată reprezintă suma a 2 termeni $\lambda = \lambda_{fonon} + \lambda_{electron}$ adică energia termică este transportată atît prin intermediul fononilor cît şi al electronilor.

Conductivitatea termică electronică reprezintă 98—99 % din conductivitatea termică totală a metalelor. Conductivitatea termică electronică se află în relație directă cu conductivitatea electrică conform legii Wiedemann-Franz

$$\frac{\lambda_{el}}{K} = \frac{3k^2T_0}{e^2}$$

în care K reprezintă conductivitatea electrică, k — constanta lui Boltzman, T_0 — temperatura absolută și e — sarcina electrică elementară.

Conductivitatea fononică este dată de relația

$$\lambda_{fon} = \frac{Cvl}{3}$$

în care C este capacitatea calorică a unității de volum, v — viteza medie de propagare a undelor elastice în cristal (viteza fononilor) iar l — liberul parcurs mediu al fononilor.

Relația de mai sus explică bine descreșterea conductivității termice cu temperatura în domeniul temperaturilor foarte joase. În aceste condiții liberul parcurs mediu devine egal cu dimensiunea liniară a cristalului și astfel variația conductivității urmează variația capacității calorice.

Capacitatea calorică sau căldura specifică (cantitatea de căldură necesară unității de masă a unei substanțe pentru a-i modifica temperatura cu un grad) este o proprietate scalară, structural insensibilă. Capacitatea calorică a solidelor depinde de natura lor, de temperatură și de condițiile în care primesc energie calorică la volum constant C_v, respectiv la presiune constantă — C_p. Diferența celor 2 mărimi ale capacității calorice este dată de relația:

$$C_p - C_v = \frac{\alpha^2 VT}{X}$$

(α — coeficientul de dilatare în volum, X — coeficientul de compresibilitate izotermă, V — volumul atomic, T — temperatura absolută).

Pentru capacitatea calorică a elementelor (căldură atomică) și a combinațiilor (căldură molară) au fost stabilite încă din secolul trecut, anumite reguli empirice. Astfel conform regulei lui Dulong și Petit căldurile atomice ale elementelor solide sînt constante și egale cu 6 cal/atom·g·grad, iar după Neumann și Kopp căldura molară este egală cu suma căldurilor atomice $C_M = \sum n_i c_i$.

Ambele reguli au o aplicabilitate limitată. Valoarea indicată de regula lui Dulong și Petit reprezintă o limită spre care tind valorile C_v odată cu creșterea temperaturii. Pentru metalele curente valoarea limită se atinge chiar la temperaturile obișnuite pe cînd în cazul metaloizilor — la temperaturi foarte ridicate.

De la valoarea limită capacitatea calorică scade cu scăderea temperaturii tinzînd spre zero pentru temperaturile din apropierea lui zero absolut. Variația căldurii specifice în funcție de temperatură în domeniul temperaturilor joase este descrisă de ecuația lui Debye $C_v = a.T^3$ (a — constanta, T — temperatura absolută).

Proprietăți magnetice. Comportarea unei substanțe într-un cîmp magnetic se caracterizează prin momentul său magnetic raportat la volum, adică prin intensitatea de magnetizare I. Momentul magnetic al substanței își are originea în momentul magnetic al atomului, care la rîndul lui poate proveni din spinul electronilor, momentul cinetic orbital al mișcării electronilor în jurul nucleului și din modificarea momentului cinetic orbital indus de un cîmp magnetic exterior. Raportul dintre intensitatea de magnetizare a unității de volum I și intensitatea cîmpului exterior H definește susceptibilitatea magnetică $\varkappa$ a substanței $\varkappa = \frac{I}{H}$.

Dacă se exprimă I și H în aceleași unități de măsură, $\varkappa$ este un număr nedimensional, a cărei valoare pentru vid este 0.

Susceptibilitatea se exprimă în mod curent ca susceptibilitate specifică $\varkappa_s = \varkappa/\rho$ sau susceptibilitate molară (ionică, atomică) $\varkappa_M = \varkappa_s \cdot M$ (ρ — densitatea, iar M — masa molară a substanței respective).

Din studiul structurii electronice a atomilor se știe că în straturile electronice complete, momentele totale orbitale și de spin sînt nule, adică momentele orbitale și de spin ale electronilor se anulează reciproc. În aceste situații acțiunea unui cîmp exterior se va manifesta doar prin modificarea momentului cinetic orbital. Curentul indus prin această variație produce un cîmp magnetic, opus cîmpului magnetic aplicat. Momentul magnetic asociat acestui cîmp indus se numește moment diamagnetic.

Spre deosebire de cazul discutat mai sus, în cazul particulelor cu înveliș electric incomplet (atomi sau ioni), există un moment de spin și orbital nenul care se orientează în sensul liniilor de forță ale cîmpului exterior. Momentele magnetice ale acestora se numesc paramagnetice, iar particulele care posedă un moment paramagnetic — particule magnetice. Este evident că și în cazul unor particule care prezintă momente paramagnetice, cîmpul magnetic exterior induce un moment diamagnetic. Ca mărime relativă, susceptibilitatea diamagnetică este inferioară celei paramagnetice astfel încît comportarea particulei este determinată de aceasta din urmă.

Vom deosebi astfel după mărimea susceptibilității:

— Substanțe diamagnetice cu $\varkappa < 0$ (calcit, NaCl, SiO_2, CH_4 etc.);

— Substanțe paramagnetice cu $\varkappa > 0$ (metale, compuși ai ionilor tranziționali, O_2 etc.) (pentru vid sau aer susceptibilitatea se consideră 0).

Substanțele diamagnetice sînt respinse din zona de intensitate maximă a cîmpului exterior, în timp ce substanțele paramagnetice sînt atrase în această zonă. Suspendînd o bară într-un cîmp magnetic, bara se va orienta paralel cu liniile de forță dacă materialul din care este confecționat este paramagnetic și perpendicular dacă este diamagnetic.

În cazul unui sistem de particule (molecule poliatomice. cristale etc.) susceptibilitatea totală este suma vectorială a susceptibilităților paramagnetice și diamagnetice ale componenților. Pentru o particulă paramagnetică aflată în cîmpul altor particule susceptibilitatea corespunzătoare momentului de spin, în general, depășește componenta orbitală paramagnetică, astfel încît momentul magnetic (μ) calculat pe baza numărului de electroni neîmperechiați (n) corespunde total sau parțial (cel puțin ca ordin de mărime) celui determinat experimental: $\mu = \sqrt{n(n+2)}$ magnetoni Bohr (1 magneton Bohr $= 9{,}27 \cdot 10^{-24}\ J \cdot T^{-1}$).

O substanță paramagnetică în afara unui cîmp magnetic nu are o comportare magnetică, datorită orientării haotice sub influența agitației

termice a momentelor particulelor paramagnetice individuale ce duce la un moment rezultant egal cu 0. Cîmpul exterior nu determină decît orientarea momentelor și astfel susceptibilitatea paramagnetică (la fel cea diamagnetică) este independentă de intensitatea cîmpului H.

Susceptibilitatea este o proprietate elipsoidală cu simetria elipsoizilor determinată de sistemul cristalografic. Forma elipsoizilor (semnul și alungirea respectiv turtirea) depinde de structura reticulară. Astfel în calcit, care prezintă o structură stratificată cu plane ale ionilor de oxigen așezați compact paralele cu (0001), modulul de anizotropie exprimat prin $\chi_g \perp A^3 - \chi_p \parallel A^3 = 4{,}1 \cdot 10^{-6}$, pe cînd la cuarț cu structură izometrică doar $0{,}6 \cdot 10^{-6}$.

În considerațiile privitoare la substanțele paramagnetice s-a admis că între momentele particulelor magnetice individuale nu există nici o interacțiune. Aceasta este adevărat pentru acele sisteme în care particulele magnetice sînt izolate între ele, adică predomină particule diamagnetice (sisteme magnetice diluate). Dacă concentrația particulelor magnetice crește, interacțiunea dintre momentele lor devine sesizabilă și determină orientarea lor reciprocă în direcții paralele. Dacă momentele particulelor prezintă același sens, sistemul (substanța) se numește feromagnetic, dacă sînt în sens contrar — antiferomagnetic.

Orientarea momentelor, determinată de o concentrație ridicată a particulelor magnetice, conferă sistemului un moment magnetic chiar în absența unui cîmp exterior. Fenomenul se numește magnetizare spontană, iar momentul magnetic spontan — moment de saturație.

Orientarea ordonată (paralelă sau antiparalelă) a momentelor particulelor magnetice se observă pînă la o anumită temperatură cînd energia cinetică a particulelor depășește energia interacțiunii a două particule învecinate și apare starea dezordonată caracteristică paramagnetismului. Deci substanțele concentrate magnetic vor avea o comportare feromagnetică sau antiferomagnetică pînă la o temperatură limită numită temperatură Curie T_c, deasupra căreia magnetizarea spontană dispare și vor fi paramagnetice.

Susceptibilitatea feromagnetică și antiferomagnetică depinde de intensitatea H a cîmpului aplicat. Tabelul II.29 ilustrează comparativ proprietățile magnetice discutate mai sus.

Temperatura corespunzătoare punctului Curie — T_c — depinde de natura materialului magnetic. Astfel pentru fier $T_c = 1040$ K, pentru Co = 1348 K, pentru Ni = 627 K, pentru $CrO_2 = 3865$ K etc.

Magnetizarea spontană ar trebui să aducă după sine apariția unui moment de saturație. Practic, momentul de saturație nu se atinge în absența unui cîmp exterior chiar la temperaturi cu mult sub punctul Curie, ci dimpotrivă există materiale cu comportare feromagnetică care prezintă o magnetizare spontană nesesizabilă.

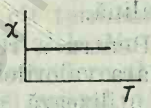
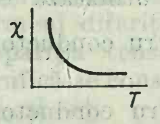
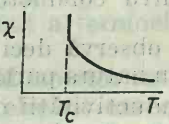
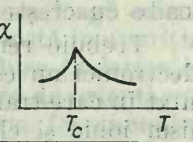
Cauza acestui fenomen rezidă în faptul că ordonarea spinilor în absența cîmpului are loc pe porțiuni microscopice a cristalului — numite domenii Weiss — care posedă deci un moment de saturație. Direcțiile de magnetizare ale acestor domenii în proba macroscopică sînt însă neparalele, ceea ce duce la un moment rezultant scăzut. Sub influența cîmpului magnetic exterior, momentul magnetic crește ca rezultat a două procese independente:

a) dacă cîmpul exterior este slab, volumul domeniilor orientate în direcția cîmpului crește pe seama domeniilor orientate nefavorabil;

b) în cazul unui cîmp exterior puternic, magnetizarea domeniilor se orientează după direcţia cîmpului prin rotaţie. Domeniile învecinate cu direcţiile de magnetizare diferite sînt despărţite între ele prin straturi de tranziţie numiţi pereţi Bloch. Creşterea volumului domeniilor orientate favorabil poate fi interpretată ca deplasarea pereţilor Bloch în direcţia domeniilor orientate nefavorabil. Schimbarea completă a direcţiilor spinilor între domenii nu se produce printr-un salt discontinuu la traversarea

Tabelul II.2 9

Tipurile de comportare magnetică

Tipul de magnetism	Semnul susceptibilităţii	Ordin de mărime	Dependenţa de intensitatea cîmpului H	Dependenţa susceptibilităţii de temperatură (comportare ideală)
Diamagnetism	—	10^{-6}	independent	
Paramagnetism	+	10^{-6}—10^{-4}	independent	
Feromagnetism	+	10^{-2}—10^{-4}	creşte odată cu H	
Antiferomagnetism	+	10^{-6}—10^{-4}	depinde de H (sub T_c)	

unui plan reticular, ci treptat peste mai multe plane reticulare. Magnetizarea unei substanţe feromagnetice deşi este o proprietate vectorială nu este elipsoidală, ci de simetrie mai scăzută din care cauză va fi discutată în cadrul capitolului respectiv.

Proprietăţi electrice. Analog proprietăţilor optice, termice şi magnetice, propagarea curentului electric prin cristale este o proprietate bivectorială elipsoidală cu simetria elipsoizilor determinată de sistemul cristalografic. Dintre proprietăţile electrice elipsoidale fac parte conductibilitatea electrică, termoelectricitatea conductorilor metalici şi polarizarea dielectrică.

Conductibilitatea electrică a unui material se caracterizează prin rezistivitatea specifică (ohm · cm) sau prin mărimea reciprocă — conductivitatea specifică ($ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$). După valoarea conductivităţii specifice se pot deosebi:

— izolatori cu $K = 10^{-22} - 10^{-14}$ (sticlă, cuarţ, cauciuc etc.);

— conductori ionici cu $K = 10^{-4}$ în apropierea temperaturii de topire (Na Cl etc.;)

— semiconductori cu $K = 10^{-10} - 10^{4}$ (Si, Ge, Te etc.);

— conductori cu $K = 10^{4} - 10^{10}$ (metale şi aliaje metalice);

— supraconductori cu $K \geqslant 10^{10}$ adică rezistivitate aproape nulă (metale şi combinaţii intermetalice răcite sub o temperatură critică — temperatura

de tranziție — aflată în apropiere de 0K spre exemplu Ti—0, 39 K, Zr — 0,54 K, Sn — 3,7 K, Pb — 7,19 K, MoN — 12,0 K).

Diferitele categorii de mai sus diferă după natura purtătorilor de sarcină. Astfel în cazul conductorilor metalici și a semiconductorilor (supraconductibilitatea reprezintă mai curînd o stare decît un tip) transportul de electricitate sub acțiunea unui cîmp electric se realizează prin intermediul electronilor și a lacunelor, din care cauză se numesc și conductori electronici. Spre deosebire de aceste categorii, în cristalele ionice transportul de electricitate se realizează prin intermediul ionilor (conductori ionici sau de ordinul II). În mod cu totul analog se poate imagina un transport de electricitate prin intermediul unor molecule polare sau devenite polare sub acțiunea cîmpului electric. Este evident că ultimele două cazuri se vor caracteriza prin rezistivități foarte ridicate datorită posibilității de migrare redusă a particulelor polare (ioni, dipoli) prin difuzie în rețeaua cristalină.

Pentru a realiza o distincție completă între tipurile de conductori în afara valorilor de conductivitate și a naturii purtătorilor de sarcină se mai utilizează ecuația de variație a conductibilității cu temperatura. Pentru conductorii metalici această variație are forma $K = \frac{\text{const}}{T}$ iar pentru conductorii ionici și semiconductori $K = K_0 \left[\exp \left(- \frac{\text{const}}{T} \right) \right]$.

Se observă deci că semiconductorii se diferențiază de conductorii ionici prin natura purtătorilor de sarcină iar de conductorii metalici prin creșterea conductivității odată cu creșterea temperaturii (conductivitatea metalelor scade cu creșterea temperaturii).

Trebuie remarcat că împărțirea în conductori ionici și conductori electronici nu este riguroasă, cazul general corespunzînd unui conductor mixt în care transportul electricității se realizează concomitent prin mecanism ionic și electronic.

Termoelectricitatea constă dintr-o sumă de efecte care se produc datorită interacțiunii unor fenomene electrice și termice în conductori electronici (sau micști).

Se deosebesc în principal 3 efecte termoelectrice: Seebeck, Peltier și Thomson.

Efectul Seebeck (efect termoelectric direct) constă în apariția unei tensiuni electromotoare respectiv a unui curent într-un circuit format din mai mulți conductori diferiți, cu punctele de contact la temperaturi diferite. Dacă circuitul este deschis, tensiunea electromotoare apare ca o diferență de potențial V_{AB} a cărei mărime depinde de diferența de temperatură între punctele de contact $\Delta T = T_1 - T_2$ și de coeficientul lui Seebeck, α_{AB} care la rîndul ei depinde de natura celor două materiale și temperatura lor medie $T_1 + T_2/2$.

$$V_{AB} = \alpha_{AB} \Delta T$$

Tensiunea electromotoare se consideră pozitivă cînd tinde să producă un curent care circulă de la joncțiunea caldă la cea rece adică $V_{AB} = -V_{BA}$.

Cu această convenție se poate stabili o lege de aditivitate $V_{AC} = V_{AB} + V_{BC} = V_{AB} - V_{CB}$ și de asemenea definirea unei tensiuni

electromotoare asociate fiecărui corp nu numai unei perechi de corpuri $\alpha_{AB} = \alpha_A - \alpha_B$.

Efectul Seebeck are ca corespondente reversibile efectele Peltier și Thomson. Primul constă în degajarea sau absorbția de căldură în regiunile de contact a doi conductori diferiți cînd aceștia fac parte dintr-un circuit parcurs de curent electric, iar cel de al doilea în degajarea sau absorbția locală de căldură care are loc suplimentar în fiecare punct al unui conductor parcurs de un curent electric datorită unei încălziri neuniforme a acestuia.

După mărimea coeficientului lui Seebeck, corpurile pot fi aranjate într-un șir al tensiunilor electromotoare, diferența între valorile α a doi termeni ai șirului dînd tensiunea electromotoare care apare într-un circuit format din solidele corespunzătoare pentru o diferență de temperatură de 1°C.

O asemenea serie este formată din: calcopirită (—), piroluzită, Bi, Zn, Ni, Cu, Fe, pirotină, Sb, pirită.

Tensiunea electromotoare este cu atît mai mare cu cît termenii seriei sînt mai îndepărtați. Cu excepția sistemului cubic, cristalele din celelalte sisteme cristalografice sînt anizotrope din punctul de vedere al proprietăților termoelectrice, adică două baghete din același cristal, tăiate în direcții cristalografice diferite, corespund la 2 termeni diferiți în seria tensiunilor electromotoare. În sistemul cubic, apariția tensiunii electromotoare între 2 cristale de aceeași specie cristalografică se constată doar în cazul cînd ele corespund unor forme corelate (+ și —).

Realizarea termocuplelor reprezintă o aplicație directă a termoelectricității.

Polarizarea dielectrică constă în orientarea unui cristal izolator într-o poziție de echilibru față de liniile de forță ale unui cîmp electric exterior (cîmp inductor) omogen. Această comportare este perfect analoagă orientării cristalelor într-un cîmp exterior magnetic. Cauza ei constă în apariția sub acțiunea cîmpului electric a unor momente dipol induse (polarizație de deplasare) și orientarea dipolilor permanenți (polarizare de orientare). Mărimile vectoriale corespunzătoare care descriu simetria fenomenului de polarizare sînt constanta dielectrică ε (raportul dintre forța care se exercită între 2 sarcini electrice în vid și forța corespunzătoare cînd între cele 2 sarcini se găsește substanța studiată) și susceptibilitatea electrică χ (în S.I $\varepsilon = 1 + x$).

Ca și în cazul proprietăților magnetice, simetria elipsoizilor este determinată de sistemul cristalografic iar semnul și forma acestora de structura substanței cristaline.

În absența cîmpului electric exterior cristalele de obicei nu manifestă un moment dipolar electric chiar dacă particulele constituente prezintă un moment dipol permanent, din cauza distribuției haotice a momentelor electrice ale acestora. Există însă unele cristale ca: KH_2PO_4, KH_2AsO_4, perowskiți ($BaTiO_3$) etc., care în absența unui cîmp exterior au centrul de greutate al sarcinilor electrice pozitive și negative distanțate adică prezintă un moment electric finit. Cristalele se numesc feroelectrice sau în stare feroelectrică iar momentul electric reprezintă efectul unei polarizări spontane.

Feroelectricitatea prezintă multe analogii cu feromagnetismul (de unde și denumirea). Astfel starea feroelectrică caracterizează comportarea cristalelor la temperatură joasă, deasupra unei temperaturi (temperatura Curie) are loc tranziția de la starea polarizată la o stare nepolarizată

(stare paraelectrică). Trebuie menționat însă că există cristale cu 2 temperaturi Curie (adică un interval de temperatură în care se află în stare feroelectrică) precum și cristale care nu au un asemenea punct întrucît se topesc înainte de a trece în starea paraelectrică. Punctele de tranziție se găsesc de obicei sub 0°C, există însă cîteva substanțe cu temperaturile Curie extrem de ridicate ($PbTiO_3$ $T_c = 763$ K, $KNbO_3$ $T_c = 712$ K, $LiNbO_3$ $T_c = 1470$ K).

Există de asemenea posibilitatea unei ordonări spontane antiparalele a momentelor electrice corespunzătoare unei stări antiferoelectrice. Este interesant de remarcat că în timp ce fosfații și arseniații acizi de potasiu sînt feroelectrici, sărurile de amoniu corespunzătoare sînt antiferoelectrice.

Analog feromagnetismului, cristalele feroelectrice în absența unui cîmp exterior nu posedă momentul de saturație. Explicația constă de asemenea în existența unor domenii feroelectrice orientate diferit una față de alta și despărțiți prin intermediul pereților de tip Bloch. Dar spre deosebire de feromagnetis , grosimea pereților nu poate depăși valoarea unui parametru al rețelei iar deplasarea pereților sub influența unui cîmp exterior (ce duce la creșterea momentului dipolar electric) este rezultatul creerii unor domenii noi prin nucleație repetată datorită fluctuațiilor termice de-a lungul peretelui.

II.9.2.2.2. Proprietăți neelipsoidale

Proprietățile fizice elipsoidale ale unui cristal, cu unele excepții (alunecarea simplă), sînt determinate în special de însușirile particulelor nodale. Spre exemplu amintim aditivitatea refracțiilor ionice (atomice, moleculare), a susceptibilității magnetice etc. Din descrierea proprietăților respective rezultă că interacțiunea particulelor determinată de așezarea lor ordonată în rețeaua cristalină poate duce la anumite aspecte particulare ale acestor proprietăți care nu pot fi separate de structura reticulară. Simetria acestor „proprietăți de cristal" este în majoritatea cazurilor inferioară simetriei unui elipsoid și depinde de simetria rețelei cristaline.

Proprietățile neelipsoidale au în general — ca și cele elipsoidale — un caracter tensorial. Ele vor prezenta deci simetria uneia din clasele centrate ale sistemului cristalografic respectiv, de obicei clasa holoedrică. Forma suprafețelor vectoriale este foarte complicată, pentru descrierea ei fiind necesare alături de formula de simetrie, un număr mult mai mare de constante decît în cazul elipsoizilor. Spre exemplu, deși simetria elipsoidului biax este identică cu cea a holoedriei rombice, elipsoidul biax este complet definit prin 3 constante, pe cînd suprafața vectorială a coeficienților de elasticitate necesită cunoașterea a 9 constante. Simetria finită a suprafeței vectoriale nu exclude existența unor direcții de izotropie (cum a fost în cazul proprietăților vectoriale discontinue). Aceste direcții de izotropie sînt funcție de proprietatea urmărită, dar în măsura în care există, coincid de regulă, cu direcțiile de izotropie a proprietăților elipsoidale la cristalele uniaxe și biaxe) și cu cele 4 axe ternare în cazul cristalelor cubice.

Proprietățile vectoriale de simetrie inferioară, analog celor elipsoidale, sînt reprezentate de însușiri legate de coeziune precum și de interacțiunea cristalelor cu o formă de energie electromagnetică (elasticitate, duritate respectiv feromagnetism, feroelectricitate etc.). Unele din aceste proprietăți

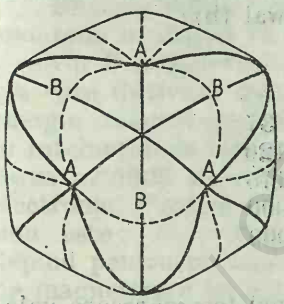
pot prezenta un caracter, mai mult sau mai puţin pronunţat, univectorial (duritate, piroelectricitate, piezoelectricitate) sau axial (activitate optică).

Elasticitatea unilaterală (sau pe scurt elasticitatea) este o deformare neomogenă şi reversibilă produsă de o solicitare unilaterală cum ar fi: presiune, tracţiune, torsiune, forfecare. În cursul solicitării unilaterale, deformarea produsă este neomogenă adică distanţele internodale vor suferi variaţii inegale şi reversibile întrucît corpul îşi recapătă forma iniţială după încetarea acţiunii forţelor deformatoare.

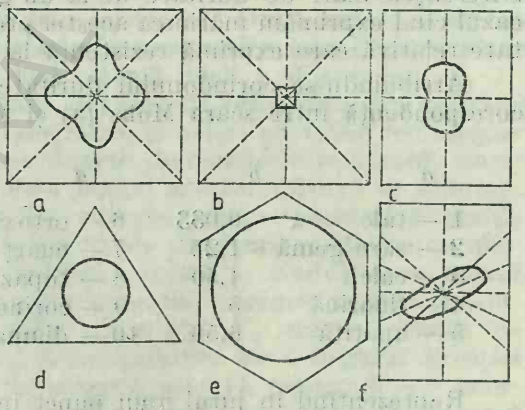
Alungirea relativă $\varepsilon = \frac{\Delta l}{l}$ a unui corp care suferă o deformaţie elastică este dată de relaţia $\varepsilon = \frac{1}{E}\frac{F}{S}$, unde F este forţa deformatoare iar S suprafaţa secţiunii transversale. Coeficientul de proporţionalitate $\frac{1}{E}$ se numeşte coeficient de elasticitate iar E — modul de elasticitate.

Suprafeţele vectoriale ale modulilor respectiv coeficienţilor de elasticitate se caracterizează în mod obligatoriu prin existenţa unui centru de simetrie şi în general a elementelor de simetrie a claselor holoedrice (se cunosc de fapt 9 clase de simetrie a suprafeţelor de elasticitate; cele 7 clase holoedrice şi încă cîte o clasă în sistemele trigonal şi tetragonal). Pentru determinarea suprafeţei vectoriale sînt necesare: 21 de constante în sistemul triclinic, 13 în monoclinic, 9 la rombic, 5(6) trigonal şi hexagonal, 6(7) la pătratic şi 3 la cubic.

În cazul cristalelor din sistemul cubic, axele A^4 sînt axe de elasticitate maximă sau minimă, cele 4 axe A^3 avînd valoarea inversă corespun-



II.128. Suprafaţa de elasticitate a NaCl (A — minime, B — maxime).



II.129. Figuri de elasticitate: *a*) fluorină (100); *b*) alaun de crom (100); *c*) baritină (010); *d*) fluorină (111), *e*) beril (001); *f*) calcit (1120).

zătoare, iar cele 6 A^2 reprezintă direcţii de elasticitate intermediare între A^3 şi A^4. Forma suprafeţei vectoriale poate fi asemănată cu un balot cubic (fig. II.128).

Dacă se reprezintă coeficienţii sau modulii de elasticitate în planul unei feţe, se obţin figuri de elasticitate a căror simetrie exprimă simetria feţei respective (fig. II.129).

Aceste figuri pot să fie și circulare și anume în sistemul cubic în secțiune perpendiculară pe oricare dintre cele 4 axe A^3, la cristalele din sistemul monoclinic, triclinic și rombic în secțiune perpendiculară pe axele optice, iar la cele din trigonal, tetragonal și hexagonal în secțiune perpendiculară pe axa principală de simetrie (001) și (0001).

Duritatea se definește ca rezistența pe care o opune un corp la zgîriere, șlefuire, subțiere. Mai poate fi definită drept „tenacitatea" la presiune a unui corp tăiat în formă de sferă și apăsat apoi în contact cu o suprafață a sa plană. În general duritatea este o însușire relativă care exprimă rezistența pe care un corp o opune unui alt corp de a pătrunde în masa sa (unei sfere, unui vîrf ascuțit).

Fiind o mărime relativă, valoarea durității se exprimă în raport cu etaloane sau prin mijloace convenționale. Pentru determinarea durității (la zgîriere) în practica mineralogică se folosește scara de duritate a lui Friedrich Mohs, care este alcătuită din 10 minerale etalon, fiecare corespunzînd unui grad de duritate:

1 — talc $Mg_3(OH)_2[Si_4O_{10}]$	6 — ortoză K $[AlSi_3O_8]$
2 — ghips $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	7 — cuarț SiO_2
3 — calcit $CaCO_3$	8 — topaz $Al_2[SiO_4/F, (OH)/_2]$
4 — fluorină CaF_2	9 — corindon Al_2O_3
5 — apatită $Ca_5[(PO_4)_3(F, Cl)]$	10 — diamant C

Gradele de duritate din scara Mohs sînt cu totul arbitrare, diferențele de duritate nefiind aceleași între doi termeni consecutivi din această serie. Diferențele mari de duritate de la un grad la celălalt devin explicite în cazul cînd exprimăm mărimea acestei proprietăți fizice în unități de duritate relativă care exprimă rezistența la șlefuire.

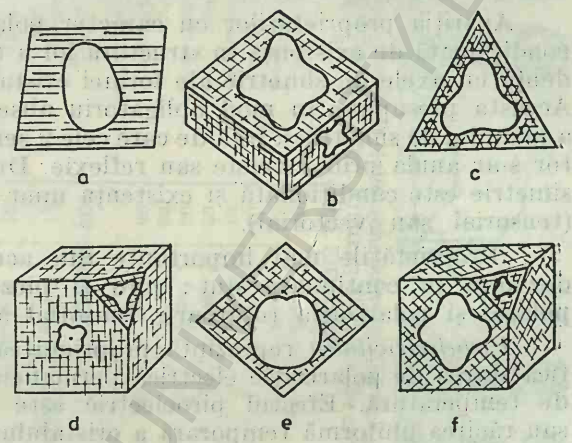
Atribuindu-se corindonului duritatea 1000, s-a stabilit următoarea corespondență între scara Mohs (a) și scara Rosiwal (b):

a	*b*	*a*	*b*
1 — talc	0,033	6 — ortoză	37
2 — sare gemă	1,25	7 — cuarț	120
3 — calcit	4,50	8 — topaz ,	175
4 — fluorină	5	9 — corindon	1000
5 — apatită	6,50	10 — diamant	140000

Reprezentînd în jurul unui punct în planul unei fețe oarecare valorile durității după diferite direcții, se obține o figură caracteristică numită curbă de duritate. Curba de duritate exprimă simetria acestei proprietăți în planul unei fețe respectiv după direcția perpendiculară pe față. Din fig. II. 130 rezultă că simetria curbelor de duritate este finită după toate direcțiile, deci nu se observă direcții de izotropie (deși existența lor în anumite cristale nu poate fi exclusă aprioric).

Curbele de duritate redau deci o simetrie în concordanță cu clasa de simetrie proprie cristalului și nu exclusiv după clasele holoedrice (ca în cazul elasticității). Existența unor figuri lipsite de centru de simetrie ilustrează posibilitatea observării unui caracter univectorial al acestei

proprietăți. Cercetarea curbelor de duritate a permis stabilirea unei intredependențe între duritatea mineralelor și clivajul acestora. Astfel duritatea are cea mai mică valoare pe fețele de clivaj și o valoare maximă în direcție perpendiculară pe fețele de clivaj. În planul fețelor perpendiculare pe direcția de clivaj, duritatea este minimă în direcție paralelă cu cea a clivajelor și maximă în direcții perpendiculare. În planul fețelor înclinate pe direcția clivajelor, duritatea prezintă un caracter univectorial, adică prezintă o valoare diferită după cele două sensuri ale aceleiași direcții și anume duritatea este mai mare în sensul înclinării clivajelor decît în sensul invers acestei înclinări.



II.130. Curbe de duritate : *a*) mică (010); *b*) baritină (001) și (110); *c*) calcit (0001); *d*) NaCl (100) și 111); *e*) calcit (10$\bar{1}$1); *f*) fluorină (100) și (111).

Proprietăți magnetice de simetrie inferioară. După cum s-a arătat anterior, magnetizarea unei substanțe feromagnetice este o proprietate cu simetria suprafeței vectoriale mai scăzută decît a elipsoizilor.

Energia stărilor de magnetizare depinde de orientarea magnetizării spontane în raport cu axele cristalografice și astfel cristalele feromagnetice vor fi caracterizate de anumite direcții de magnetizare ușoară. Energia care dirijează magnetizarea de-a lungul acestor direcții se numește energie magnetocristalină. Originea energiei magnetocristaline rezidă în interacțiunea cîmpurilor electrostatice ale structurii cristaline cu mișcarea orbitală a electronilor de valență cuplată la rîndul ei cu spinul electronic. Pentru cobalt de exemplu expresia energiei magnetocristaline este: $U_k = K_1 \sin^2\theta + K_2 \sin^4\theta$, unde K_1, K_2 sînt constante ce depind pentru un anumit material de temperatură iar θ unghiul direcției de magnetizare cu axa senară. Se observă ușor că pentru $\theta = 0$ energia magnetocristalină este maximă, deci direcția axei corespunde unei direcții de magnetizare ușoară.

În cazul cristalelor cubice, orientarea direcțiilor de magnetizare ușoară depinde de tipul celulei elementare.

Astfel la α-Fe cubic (tip I) direcțiile acestea sînt [100], [010], [001] și magnetizarea scade în seria [100]> [110]> [111] iar la Ni cubic (tip *F*) direcțiile de magnetizare ușoară corespund la [111]. Variația energiei magnetocristaline se exprimă deci printr-o suprafață vectorială cu simetria clasei holoedrice.

Momentul magnetic este în schimb un univector, orientarea căruia în raport cu o axă poate fi definit prin cele 2 sensuri ale aceleiași direcții.

Din acest motiv, în exemplele de mai sus numărul direcţiilor de magnetizare uşoară se dublează, fiecare direcţie fiind însoţită de un sens sau un contrasens (corespunzător orientării paralele sau antiparalele a spinilor).

II.9.2.2.3. Proprietăţi fizice univectoriale şi axiale

Proprietăţile fizice descrise au prezentat în general un caracter tensorial polar şi doar într-o măsură redusă caracter univectorial (magnetizarea, duritatea etc).

Apariţia proprietăţilor cu caracter polar net la unele cristale este condiţionată de existenţa în structura lor a unor direcţii polare în coincidenţă cu axele de simetrie ale formei cristaline sau structurii cristaline. Aceasta presupune în mod obligatoriu absenţa centrului de simetrie şi a planului de simetrie π faţă de care cele 2 sensuri diferite ale unui univector s-ar anula prin inversie sau reflexie. De lipsa acelorași elemente de simetrie este condiţionată şi existenţa unor proprietăţi cu caracter axial (tensorial sau vectorial).

Proprietăţile mai importante din această categorie care se vor dezvolta în continuare sînt: piro şi piezoelectricitatea (univectoriale polare) şi polarizaţia rotatoare (tensorial axial).

Piroelectricitatea reprezintă proprietatea unor cristale de a-şi modifica starea de polarizaţie electrică permanentă ca urmare a unei variaţii de temperatură. Efectul piroelectric este provocat deci de încălzirea sau răcirea uniformă temporară a cristalului. Pentru ca un cristal să fie piroelectric este necesar ca să prezinte o polarizaţie spontană dirijată de-a lungul unei axe unice (axă care nu are altele echivalente în structura şi morfologia cristalului) care reprezintă în acelaşi timp o axă de simetrie polară.

Clasele care prezintă axe polare unice sînt: 1; 2; m; $mm2$; 3; $3m$; 4; $4mm$; 6; $6mm$. Cristalele piroelectrice cunoscute (turmalină, wurtzit, β-boracit) cristalizează într-adevăr exclusiv în aceste clase.

Efectul piroelectric se manifestă prin încărcarea electrică de semn contrar a capetelor axei unice (capătul încărcat pozitiv la încălzire se numeşte pol analog, iar cel încărcat negativ — antilog).

Încărcarea cu sarcini nu se menţine decît un timp scurt datorită conductivităţii electrice finite a mediului ambiant, valoarea maximă a efectului obţinîndu-se imediat după variaţia temperaturii.

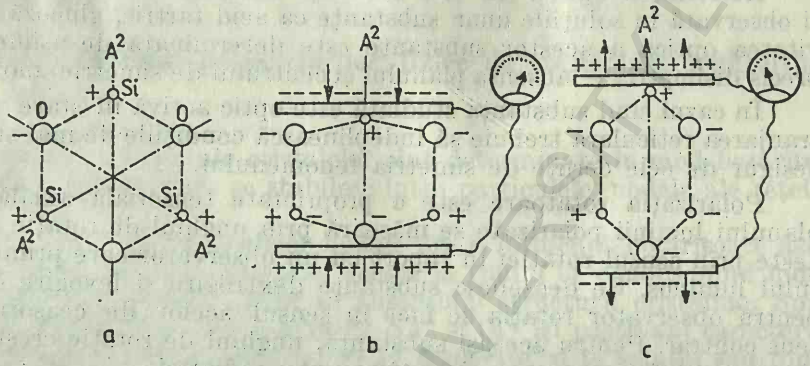
Variaţia piroelectrică a polarizaţiei spontane după axa unică depinde de variaţia de temperatură şi de natura substanţei şi este independentă de lungimea cristalului.

Piezoelectricitatea. Orice deformare elastică neomogenă care acţionează asupra unui cristal dielectric poate să provoace o modificare a stării de polarizaţie electrică. Apariţia unei componente electrice permanente a polarizaţiei electrice (respectiv a momentului electric) ca urmare a deformării, poartă numele de efect piezoelectric.

Pentru ca un cristal să fie piezoelectric este necesar ca să prezinte una sau mai multe axe polare. Această condiţie este îndeplinită de 20 din cele 21 clase lipsite de centru de simetrie şi anume: 1, 2, m, $mm2$, 222, 3, $3m$, 32, 4, $\bar{4}$, $4mm$, $42m$, 422, 6, $\bar{6}$, $6mm$, $\bar{6}2m$, 622, 23, $\bar{4}3m$, 432.

Efectul piezoelectric este reversibil, adică deformaţia elastică unilaterală provoacă electrizarea (efect piezoelectric direct) iar aplicarea unui cîmp electric asupra a 2 feţe opuse provoacă o deformare eleastică.

Cele mai cunoscute cristale piezoelectrice sînt: cuarţul, turmalina, blenda, cloratul de Na, acidul tartric etc. Originea efectului piezoelectric constă în deplasarea reţelei cationice în raport cu reţeaua anionică în urma deformaţiei elastice. Dacă direcţia după care este realizată deplasarea este nepolară, această deplasare nu are nici o consecinţă asupra



II.131. Efectul piezoelectric la o placă de cuarţ tăiată perpendicular pe o axă ternară: *a*) plan reticular $\perp A^3$ nesolicitat; *b*) comprimare; *c*) alungire în direcţia unei axe binare polare.

polarizaţiei electrice întrucît eventualele modificări se anulează prin inversiune în raport cu centrul de simetrie, sau prin reflexie în planul de simetrie π al direcţiei respective. Dacă în schimb direcţia este polară, deplasarea celor două reţele provoacă schimbarea distanţelor relative dintre anioni şi cationi şi ca urmare valenţele electrostatice nu mai sînt întru totul compensate încît la capetele axelor polare apar sarcini diferite.

Fig. II. 131 exemplifică apariţia efectului piezoelectric la cristalele de cuarţ (clasa 32).

Din fig. II. 131 a se observă că în direcţia celor 3 axe binare (A_1, A_2, A_3) structura este polară. O solicitare în direcţia uneia din axele binare deplasează ionii de siliciu şi oxigen în sensuri opuse ce are drept efect apariţia sarcinilor electrice la capetele axei solicitate.

Efectul piezoelectric poate fi provocat şi prin încălzirea neuniformă de-a lungul oricărei axe polare sau chiar de o încălzire uniformă rapidă ce duce, ca urmare a gradienţilor de temperatură inevitabili, tot la o încălzire neuniformă. Ambele modalităţi de încălzire reprezintă o tensionare a cristalului, deci în fond tot o deformaţie elastică neomogenă.

Comparînd efectul piezoelectric cu efectul piroelectric rezultă marea lor asemănare atît sub raport macroscopic cît şi al cauzelor intime. Astfel încălzirea şi răcirea uniformă provoacă de fapt tot o deformare elastică, dar omogenă şi ca atare este greu de stabilit ca la efectul piroelectric total în ce proporţie contribuie o componentă piezoelectrică (efect piroelectric secundar sau „fals"). Ambele efecte depind pentru acelaşi cristal doar de intensitatea solicitării şi nu de lungimea acesteia.

Aplicaţiile imediate ale acestor efecte constau în stabilirea absenţei centrului de simetrie precum şi obţinerea lamelor piezoelectrice cu între-

buinţări deosebit de importante în tehnică (amplificatoare, microfoane piezoelectrice, emiţător de unde ultrascurte etc).

Polarizaţia rotatoare a luminii este o proprietate caracteristică unor cristale ca HgS, $NaClO_3$, cuarţ etc., a căror reţea prezintă axe de simetrie elicoidale sau o dispoziţie spiralată a particulelor într-o direcţie oarecare a reţelei. Din punct de vedere morfologic aceste cristale prezintă forme corelate enantiomorfe drepte şi stîngi. Fenomenul constă în rotirea planului luminii polarizate la trecerea ei prin mediul cristalin. Substanţele care prezintă această proprietate se numesc optic active.

Activitatea optică nu este specifică structurii cristaline, ea putînd fi observată în soluţiile unor substanţe ca acid tartric, glucoză etc. Activitatea optică a acestor substanţe este determinată de asimetria (mai precis disimetria — absenţa planului şi centrului de simetrie) moleculei lor.

În cazul cînd substanţa studiată este optic activă în stare cristalină, aranjarea reticulară trebuie să îndeplinească condiţiile de mai sus, alături desigur de cele cerute de simetria fenomenului.

Polarizaţia rotatoare este o proprietate tensorială axială. Rotirea planului luminii polarizate se măsoară prin unghiul de rotaţie şi se defineşte prin sensul rotaţiei în raport cu un observator care primeşte fasciculul luminos. Se deosebesc substanţe dextrogire şi levogire după cum pentru observator rotaţia se face în sensul acelor de ceasornic sau în sens contrar. Pentru aceeaşi substanţă, unghiul de rotaţie creşte cu grosimea stratului traversat şi cu frecvenţa radiaţiei.

Dispersia normală a unghiului de rotaţie caracterizează substanţele incolore, cele absorbante prezentînd o dispersie anormală (analog indicelui de refracţie).

Sensul de rotaţie este independent de sensul de traversare a cristalului optic activ, în concordanţă cu caracterul tensorial al acestei proprietăţi.

Condiţiile cerute pentru activitatea optică sînt îndeplinite de simetria a 15 clase şi anume: 1; 2; m; $mm2$; 222; 3; 32; 4; 422; $\bar{4}$; $\bar{4}2m$; 6; 622; 23; 432. Dintre aceste clase, în patru (m; $mm2$; $\bar{4}$; $\bar{4}2m$) care nu prezintă forme enantiomorfe, activitatea optică, deşi posibilă, nu a fost constatată experimental.

II.9.3. Relaţia între proprietăţile fizice şi structura solidelor cristaline

Descrierea sumară a proprietăţilor fizice şi a dependenţei lor de simetria morfologică şi internă a cristalelor a pus în evidenţă totodată multiplele aplicaţii practice ale solidelor cristaline. Aceste aplicaţii cuprind aproape toate domeniile tehnicii, de la cele clasice la cele mai moderne. Amintim astfel obţinerea generatoarelor cuantice (lasere şi masere) în urma descifrării mecanismului absorbţiei şi emisiei radiaţiilor electromagnetice în cristale; aplicaţiile largi ale lamelor piezoelectrice în electrotehnică, acustică etc., utilizările semiconductorilor; obţinerea termoelementelor, stabilirea direcţiilor cristalografice favorabile pentru prelucrarea materialelor (clivaje, direcţii de duritate maximă şi minimă) etc.

De asemenea cunoaşterea proprietăţilor fizice ale mineralelor a permis elaborarea unor metode magnetice, electrice şi elastice de prospectare

a subsolului. Studiul proprietăţilor fizice a dus la dezvoltarea unor metode de cercetare şi analiză a substanţelor solide caracterizate prin rapiditatea şi exactitatea rezultatelor, precum şi prin profunzimea investigaţiei (microscopia cristalelor, metoda de analiză prin difracţia razelor X, a electronilor şi neutronilor etc.).

Tratarea exhaustivă a aplicaţiilor practice ale fizicii cristalelor depăşeşte cu mult cadrul acestei lucrări. Un interes deosebit prezintă cunoaşterea cauzelor structurale care generează o anumită proprietate a unui material pentru orientarea corespunzătoare a procedeelor de elaborare şi de prelucrare.

II.9.3.1. Dependenţa proprietăţilor fizice de caracterul legăturilor chimice

Proprietăţile fizice ale cristalelor sînt determinate în mod hotărîtor de legăturile chimice care se stabilesc între particulele nodale ale reţelei cristaline.

Evident, natura particulelor nodale are o influenţă hotărîtoare asupra caracterului legăturii chimice, acesta la rîndul ei condiţionînd independenţa relativă a particulelor în ansamblul structurii cristaline. Spre exemplu în cristalul de NaCl, ionii de Na^+ şi Cl^- îşi păstrează caracterul lor de particule încărcate electric ce se regăseşte şi în soluţia sau topitura lor, în timp ce proprietăţile atomilor de carbon în reţeaua covalentă a diamantului nu se întîlnesc în alţi compuşi sau alte stări de agregare.

Stabilirea unui anumit tip de legătură are, după cum s-a arătat anterior, consecinţe structurale imediate, în sensul că tăria legăturii determină stabilitatea edificiului cristalin, iar caracterul orientat sau neorientat al legăturii, importanţa factorilor geometrici în realizarea unei anumite structuri (coordinanţa, poliedrul de coordinare).

Clasificarea proprietăţilor fizice în proprietăţi structurale sensibile şi structural insensibile ţine cont tocmai de aceste două aspecte ale influenţei legăturilor chimice asupra definitivării unei structuri. Proprietăţile structural-sensibile (aproximativ cele mecanice) sînt determinate de caracteristicile calitative şi cantitative ale structurii reticulare (compactizare, grad de ordonare, parametrii reţelei respectiv distanţe internodale); în timp ce proprietăţile structural-insensibile (optice, electrice) sînt condiţionate de structura electronică a particulelor nodale şi de tipul concret de legătură.

În cazul reţelelor heterodesmice, proprietăţile structural-sensibile sînt determinate, de regulă, de legătura cea mai slabă, iar proprietăţile structural-insensibile de legătura cea mai puternică din reţeaua cristalină.

În general, orice proprietate fizică este influenţată de gradul de delocalizare a electronilor de valenţă a particulelor nodale asupra ansamblului reţelei de particule, creşterea gradului de delocalizare în urma interacţiunilor de schimb putînd modifica atît proprietăţile structural-sensibile cît şi cele structural-insensibile.

Astfel, de exemplu, delocalizarea electronilor de valenţă π asupra atomilor de carbon din planurile reticulare (0001) în reţeaua grafitului (fig.II. 132) determină culoarea neagră, luciul metalic, duritatea 1 şi conductibilitatea electrică a acestuia, proprietăţi cu totul diferite de cele

Tabelul II.30

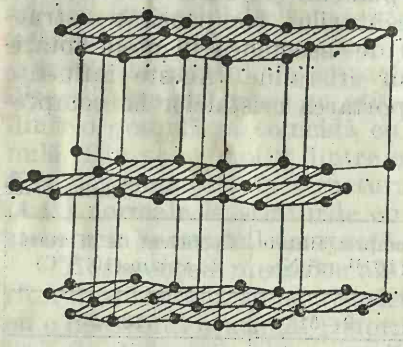
Influența tipului de legătură asupra proprietăților fizice

Proprietăți	Legătură ionică	Legătura covalentă	Legătura metalică	Legătura van der Waals
Structurale	Neorientată. Structuri cu coordinanță ridicată.	Orientată. Structuri cu coordinanță scăzută.	Neorientată. Structuri cu coordinanță ridicată.	Neorientată. Structuri cu coordinanță ridicată
Densitate	Variabilă	Scăzută	Ridicată	Scăzută
Mecanice	Rezistențe mecanice ridicate. Duritate medie sau ridicată.	Rezistențe mecanice ridicate. Duritate ridicată.	Rezistențe mecanice foarte variabile. Duritate variabilă. Malcabile și ductibile.	Rezistențe mecanice scăzute. Duritate scăzută.
Termice	Temperatură de topire destul de ridicată. Coeficient de dilatație redus.	Temperatură de topire ridicată. Coeficient de dilatație redus.	Temperatura de topire și coeficient de dilatare foarte variabile.	Temperaturi de topire scăzute. Coeficient de dilatare ridicat.
Electrice	Izolanți medii. Conductibilitate ionică în topitură.	Izolanți în stare solidă și topitură.	Conductibilitate electronică în stare solidă și topitură.	Izolanți în stare solidă și topitură.
Magnetice	Susceptibilitate aditivă. Para- sau diamagnetismul se menține în soluție. Ordonare antiferomagnetică în stare cristalină.	Diamagnetice	Paramagnetice peste T_c și în topitură. Ordonare fero- sau antiferomagnetică.	Susceptibilitatea diamagnetică (rareori paramagnetică) este aditivă. Se păstrează în soluție și în stare gazoasă.
Optice	Absorbția luminoasă, indicele de refracție etc. sînt aditive față de cele ale particulelor individuale. Ele se păstrează deobicei nemodificate și în soluție.	Absorbție și indici de refracție (ridicați) diferite față de soluții sau stare gazoasă.	Coeficienții de absorbție și indicii de refracție ridicați în stare solidă și topitură.	Coeficienții de absorbție și indicii de refracție sînt aditivi față de ai moleculelor individuale. Se păstrează practic nemodificați în stare lichidă și gazoasă.

BCU IAȘI CENTRUL VECHI

ale diamantului (incolor, transparent cu luciu caracteristic, izolator şi duritatea 10) în care electronii de valenţă sînt strict localizaţi.

Tabelul II. 30 prezintă principalele caracteristici structurale şi proprietăţile fizice aferente celor 4 tipuri fundamentale de legătură chimică.



II.132 Reţeaua grafitului.

II.9.3.2. Proprietăţile fizice şi structura reală

II.9.3.2.1. Densitatea

Densitatea exprimă din punct de vedere structural raportul dintre masa particulelor care alcătuiesc celula elementară şi volumul acesteia.

Întrucît cristalul macroscopic prezintă defecte faţă de structura ideală, densitatea determinată experimental va prezenta o valoare mai mult sau mai puţin scăzută în raport cu cea calculată din date structurale.

Pentru o substanţă dată, densitatea depinde de gradul de cristalizare şi simetria de ordonare a particulelor în reţeaua cristalină, precum şi de compactitatea structurii. Astfel cuarţul şi albitul au în stare cristalină densitatea 2 650 kg/m^3 respectiv 2 610 kg/m^3, în timp ce sticlele corespunzătoare obţinute prin topire şi răcire rapidă — 2 230 kg/m^3 şi 2 380 kg/m^3.

Influenţa compactităţii este ilustrată de cele 2 varietăţi polimorfe ale $CaCO_3$. Calcitul, în care coordinanţa calciului este 6, are densitatea 2 715 kg/m^3, iar aragonitul cu coordinanţa calciului 9, prezintă o densitate de 2 940 kg/m^3.

Dintre defectele structurii reticulare, în mod evident, lacunele vor avea influenţa cea mai puternică asupra densităţii. Pentru exemplificare în tabelul II. 31 este prezentată variaţia densităţii FeO nestoechiometric, în funcţie de raportul Fe : 0

Tabelul II.31

Influenţa vacanţelor asupra densităţii FeO

Raportul Fe : O	Parametrul reţelei, Å a	Densitate kg/m^3
0,91	4,202	5613
0,92	4,285	5624
0,93	4,292	5658
0,945	4,301	5728

II.9.3.2.2. Proprietăţi mecanice

S-a arătat deja că direcţiile de clivaj, alunecare simplă sau translaţii sînt determinate de densitatea relativă a planelor şi şirurilor reticulare. Particularităţile unei structuri ca natura legăturilor, compactitatea structurii, distanţele internodale influenţează de asemenea în mod hotărîtor proprietăţile mecanice ale substanţelor cristaline. Aceste influenţe sînt ilustrate deosebit de evident de comportarea cristalelor la compresiune uniformă şi dilatare termică.

Tabelul II.32

Structura	Exemple	Compresibilitate (10^{-11} m²/N)	Coeficient de dilatare de volum (10^{-4}/°C)
Metalică	Metale alcaline	9—61	18—25
	Alte metale	0,3—4,5	2—13
Ionică	Săruri	1—6	3—10
	Oxizi refractari	0,5—1	1—6
Moleculară	Compuşi organici	20—50	26—32

Tabelul II.33

Combinaţia	d_{A-X}(Å)	Compresibilitate (10^{-11}m²/N)	Combinaţia	d_{A-X}(Å)	Coeficient de dilatare de volum (10^{-4}/°C)
LiCl	2,57	3,50	NaF	2,31	39
NaCl	2,81	4,18	NaCl	2,81	40
KCl	3,14	5,65	NaBr	2,94	43
RbCl	3,27	7,40	NaI	3,18	48
CsCl	3,57	5,90			

Astfel după cum rezultă din tabelele II.32 şi II.33, coeficienţii de compresibilitate respectiv de dilatare scad odată cu creşterea tăriei legăturii, a compactităţii structurii şi cu scăderea distanţelor internodale.

Comportarea specifică a metalelor alcaline se datoreşte numărului redus al electronilor periferici şi razei lor relativ mari în comparaţie cu alte metale.

Compresibilitatea mai scăzută a CsCl faţă de cea a RbCl se datoreşte modificării tipului de structură.

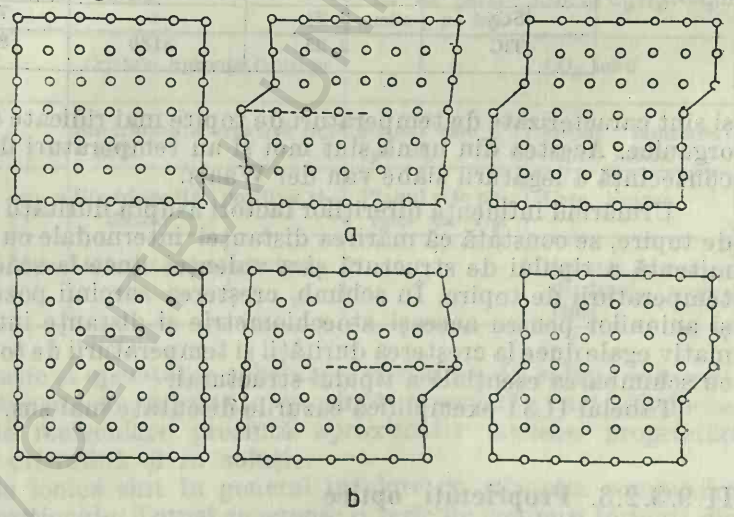
Pentru dimensiunea mare a ionului Rb^+ reţeaua de tip NaCl cu $n.c = 6$ nu mai este compactă (gradul de umplere a spaţiului 50.16 %) spre deosebire de reţeaua CsCl cu $n.c = 8$ (gradul de umplere a spaţiului 68.44 %).

Compactitatea redusă a structurii RbCl explică şi transformarea suferită de acesta la presiuni ridicate cînd se reorganizează după tipul CsCl cu o contracţie de volum de 15 %.

O însuşire remarcabilă a metalelor o constituie maleabilitatea şi ductibilitatea lor. Această însuşire legată în mod direct de delocalizarea electronilor de valenţă asupra întregului cristal depinde şi de compactitatea structurii reticulare. În condiţii identice, cristalul cu structură compactă va fi mai maleabil decît un cristal cu structură mai afînată. Într-un material policristalin maleabilitatea este condiţionată şi de numărul direcţiilor normale la stratul de împachetare compactă. Cu cît numărul acestor direcţii este mai mare cu atît este mai probabil ca direcţia de alunecare dintr-o granulă să coincidă cu direcţia corespunzătoare dintr-o altă granulă. Din acest motiv dintre cele 2 structuri compacte, maleabilitatea va fi mai pronunţată la structura cubică compactă care prezintă 4 direcţii ($4A^3$) normale la straturile cu împachetare compactă, spre deosebire de structura hexagonal compactă cu o singură direcţie de acest fel.

Rezistenţele mecanice ale cristalelor sînt determinate în mod hotărîtor de dislocaţii. Monocristalele diferitelor materiale se deformează plastic cu o deosebită uşurinţă. Deformaţia plastică este rezultatul alunecării unei linii de dislocaţii, care necesită rearanjări atomice de mică importanţă. Cu alte cuvinte deplasarea prin alunecare a unei părţi a cristalului şi apariţia treptelor se poate realiza cu efortul necesar pentru a determina migrarea unei dislocaţii (fig. II.133).

Eliminarea completă a dislocaţiilor din cristal duce la creşterea însemnată a rezistenţelor mecanice, acestea apropiindu-se de valorile teoretice calculate din energia de coeziune. Filamentele monocristaline foarte



II.133. Migrarea unei dislocaţii şi deformaţia plastică : *a*) dislocaţie pozitivă; *b*) dislocaţie negativă.

subţiri — „*Whiskers*" — obţinute prin cristalizare din fază gazoasă practic lipsite de imperfecţiuni, prezintă asemenea proprietăţi.

Creşterea rezistenţelor mecanice se poate realiza de asemenea prin împiedicarea migrării dislocaţiilor. Blocarea dislocaţiilor poate fi urmarea împîslirii lor în cazul unor densităţi mari. Creşterea rezistenţelor mecanice în urma unei deformaţii plastice (întărire prin tratament) este o consecinţă directă a creşterii densităţii dislocaţiilor. Prezenţa impurităţilor îngreunează de asemenea migrarea dislocaţiilor. Dislocaţiile liniare atrag impurităţile care formează în jurul lor un nor de atomi („nor Cotrell"). Parti-

culele mici se vor concentra în regiunea contractată din jurul dislocației, iar cele mari în regiunea dilatată din vecinătatea dislocației. Mișcarea dislocației în acest caz cere părăsirea norului care impune creșterea forței deformatoare. Creșterea durității fierului ca urmare a impurificării cu urme de carbon se explică prin formarea norului Cotrell.

Duritatea și temperatura de topire caracterizează în mod sintetic stabilitatea (mecanică și termică) a unui cristal. La metale și săruri duritatea și temperaturile de topire variază în limite largi, dar sînt mai dure

Tabelul II.34

Combinația	d_{A-X}(Å)	Temperatura de tiopire	Duritate (Mohs)
MgO	2,10	2800	6,5
CaO	2,40	2585	4,5
S_rO	2,57	2430	3,5
BaO	2,77	1923	3,0
Diamant	1,54	3500	10
Si	2,35	1420	7
Ge	2,43	958	6
NaF	2,31	992	3,5
MgO	2,10	2800	6,5
ScN	2,23	—	7,5
TiC	2,23	3180	8,5

și sînt caracterizate de temperaturi de topire mai ridicate decît substanțele organice. Acestea din urmă sînt moi și au temperaturi de topire scăzute, consecință a legăturii slabe van der Waals.

Urmărind influența diferiților factori asupra durității și temperaturilor de topire, se constată că mărirea distanței internodale cu păstrarea concomitentă a tipului de structură și a valenței duce la scăderea durității și temperaturii de topire. În schimb, creșterea sarcinii pozitive a cationilor și anionilor pentru aceeași stoechiometrie și distanțe internodale aproximativ egale duce la creșterea durității și temperaturii de topire concomitent cu schimbarea esențială a tipului structural.

Tabelul II.34 exemplifică cazurile discutate mai sus.

II.9.3.2.3. Proprietăți optice

Alături de caracterul legăturii chimice, proprietățile optice ale substanțelor cristaline sînt determinate de modul de organizare a structurii reticulare.

Această dependență prezentată în tabelul II.35 este exprimată de rolul determinant al formei și modului de ordonare a particulelor nodale asupra gradului de anizotropie (birefringenței) și semnului optic al cristalelor.

Este de remarcat că în mod analog sînt influențate și celelalte proprietăți vectoriale elipsoidale (conductibilitatea electrică, susceptibilitatea magnetică) de forma și dispunerea relativă a particulelor nodale.

Proprietăţile optice ale cristalelor sînt influenţate de gradul de delocalizare a electronilor de valenţă. În cazul cristalelor ionice, aceste proprietăţi sînt în general aditive faţă de proprietăţile ionilor. Stabilirea legăturilor internodale covalente conferă proprietăţi specifice cristalului. Dacă legătura este puternică (electronii sînt localizaţi strict la 2 atomi) substanţa este incoloră, cu indice de refracţie ridicat şi luciu caracteristic, ca diamantul. Scăderea tăriei legăturii însoţită de o delocalizare mai mult sau mai puţin avansată a electronilor de valenţă determină în general

Tabelul II.35.

Relaţia între forma şi modul de ordonare ale particulelor nodale şi proprietăţile optice

Forma şi dispoziţia grupelor de particule	Proprietăţi optice	Orientarea grupelor de particule în raport cu indicatricea	Exemple
1. Aproape sferice	Cristale izotrope pe sau cu anizotropie scăzută	—	Cuarţ, feldspaţi, sulfaţi etc.
2. Forme alungite: a) Toate paralele cu o singură direcţie.	Birefringenţă pozitivă ridicată.	Paralele cu axa optică N_g,	Se
b) Toate paralele cu un plan.	Birefringenţă negativă ridicată.	Planul grupelor de particule $\perp$ pe N_p.	Molecule organice mari ca $C_{18}H_{37}NH_3Cl$
c) Oarecare	Cristale aproape izotrope		CO_2 solid
3. Plane: a) Plan paralele	Birefringenţă negativă ridicată.	Planul este $\perp$ pe N_p.	Reţele lamelare, mice, calcit.
b) Plan paralele cu o direcţie.	Birefringenţă pozitivă ridicată	Planul este paralel cu N_g.	Uree, benzen
c) Plane înclinate între ele (oarecare)	Cristale aproape izotrope.		Molecule organice de tipul resorcinei

culoarea gri-cenuşie şi opacitatea substanţei cristaline. În soluţie sau topitură această categorie de substanţe prezintă proprietăţi net distincte.

Combinaţiile moleculare prezintă aproximativ aceleaşi proprietăţi optice în stare cristalină şi în soluţie.

Combinaţiile ionice sînt în general incolore cu excepţia compuşilor elementelor tranziţionale. Totuşi se cunosc o serie de compuşi formaţi din ioni incolori, a căror cristale sînt colorate caracteristic respectiv compuşi cu ioni coloraţi care în stare cristalină prezintă alte culori decît cele ale ionilor lor. Putem menţiona ca exemple în acest sens culoarea neagră (în general închisă) a sulfurilor majorităţii cationilor din grupele analitice I—III, culoarea galbenă a PbI_2, culoarea neagră a CuO etc. Culorile acestea „anormale" sînt expresia unei interacţiuni puternice de polarizare între ionii care alcătuiesc reţeaua cristalină.

Culoarea conferită compuşilor cristalini de către ionii tranziţionali prezintă o diversitate remarcabilă în funcţie de compoziţia cristalului gazdă. În anumite cazuri culorile diferite ale aceluiaşi ion tranziţional se

datorează coordinanței diferite, cum ar fi situația Co^{2+} în spinelul $CoAl_2O_4$ albastru unde este tetracoordinat respectiv în cristalohidratii $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ — de culoare roz-hexacoordinat. Alte situații însă, cum ar fi variația culorii în sistemul Al_2O_3—Cr_2O_3, în funcție de concentrația Cr_2O_3, de la roșu (rubin) pentru concentrațiile scăzute în crom, la verde cînd concentrația Cr_2O_3 depășește 8 %, cu toate că ionul cromofor are coordinanța constantă, cer o interpretare mai nuanțată.

Culoarea și spectrul de absorbție în vizibil. Culoarea substanțelor se datorește absorbției selective a radiațiilor din domeniul vizibil al spectrului undelor electromagnetice 4000—8000Å.

Absorbția (respectiv emisia) discontinuă de energie radiantă în cazul unor sisteme de microparticule reprezintă o tranziție între două stări energetice proprii sistemului. În urma unei asemenea tranziții sistemul primește (cedează) o cuantă de energie a cărei frecvență este determinată de diferența de energie dintre cele două stări $\Delta E = h.\nu$ ($h = 6.62.10^{-34} J \cdot s$ constanta lui Planck).

Deși conform acestei relații spectrul oricărui sistem ar trebui să fie alcătuit din linii (corespunzînd unor radiații monocromatice ale căror frecvențe sînt determinate de energia stărilor staționare) în realitate spectre de linii nu se observă decît în cazul atomilor respectiv a moleculelor excitate cu frecvențe foarte scăzute (microunde). Chiar și în cazul spectrelor atomice se observă o lățire a liniilor determinată de mai multe cauze dintre care mai importante sînt : ciocniri între atomi ce duc la perturbarea nivelelor energetice, interacțiunea dintre învelișul electronic al unui atom cu vecinii săi dintr-o moleculă sau fază condensată.

Spre deosebire de atom pentru care variația discontinuă de energie se referă numai la tranziția electronilor între două stări staționare, în cazul unei molecule sînt cuantificate și stările de rotație și vibrație. Variația de energie corespunzînd unei tranziții între două stări staționare de rotație (microunde sau cîteva calorii/mol) este de circa 1000 ori mai mică decît pentru vibrație (radiații din infraroșul apropiat sau cîteva kcal/mol) și de 10^4—10^6 ori mai mică decît pentru tranziția între două stări staționare electronice (radiații din domeniul vizibil și ultraviolet respectiv de la zeci la sute kcal/mol). Astfel o tranziție electronică este însoțită de tranziții de vibrație și rotație (respectiv tranziția de vibrație — de rotație) și doar cele din urmă pot să decurgă singure.

Lățirea liniilor duce la apariția spectrelor de benzi, care în unele situații și cu aparate de putere de rezoluție foarte mare pot fi descompuse în mulțimea de linii foarte apropiate care alcătuiesc banda. Din aceste motive în cazul spectrelor formate din benzi o tranziție se caracterizează prin poziția benzii determinată de lungimea de undă (respectiv frecvența sau numărul de undă) a maximului de intensități și prin semilățimea ei (mai precis lățimea benzii la semiînălțime) adică lățimea corespunzătoare unei valori a intensității egală cu jumătatea valorii maxime.

Intensitatea reprezintă o caracteristică experimentală fundamentală a spectrelor alături de datele poziționale (frecvența și semilățimea benzii). Intensitatea unei tranziții este determinată de probabilitatea ei și de „populația" inițială a nivelelor între care are loc tranziția.

Prin „populația" unui nivel energetic într-un sistem de microparticule se înțelege numărul de microparticule care la un moment dat posedă energia corespunzătoare nivelului. Repartizarea microparticulelor între două

nivele j şi k (unde $E_k > E_j$) este guvernată de relaţia lui Boltzmann :

$$\frac{N_k}{N_j} = \left[\exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)\right]$$

în care, N_k şi N_j reprezintă populaţia celor două nivele, $\Delta E = E_k - E_j$, k = constanta lui Boltzmann iar T = temperatura absolută.

În mod obişnuit, într-un sistem de microparticule marea majoritate se găsesc în starea energetică cea mai joasă — nivelul fundamental, nivelele superioare fiind populate în conformitate cu relaţia de mai sus. De fapt repartiţia microparticulelor pe nivele conform acestei relaţii reprezintă o stare de echilibru dinamic, ea se realizează exclusiv sub influenţa temperaturii şi este caracteristică, din acest motiv, proceselor de absorbţie.

Probabilitatea unei tranziţii este determinată de o serie de condiţii referitoare la interacţiunea cuantă-particulă respectiv la cele două nivele între care are loc tranziţia. Aceste condiţii (combinarea funcţiilor de undă a celor două stări să ducă la un moment electric, simetrie diferită a celor două stări etc.) sînt exprimate în „regulile de selecţie" proprii fiecărui tip de spectre.

Tranziţiile care respectă regulile de selecţie — tranziţii „permise" — au probabilitatea apropiată de unitate şi corespund unor benzi intense. Tranziţiile „interzise" (care nu satisfac regulile de selecţie) pot să apară în spectre însă vor avea intensităţi mult scăzute în comparaţie cu cele permise.

Spectrele de absorbţie în ultraviolet şi vizibil ale solidelor reprezintă tranziţii electronice între două stări energetice ale reţelei luate ca un întreg şi nu ca o sumă a tranziţiilor atomilor sau ionilor individuali. Spre deosebire de spectrele atomilor, ionilor sau moleculelor izolate care constau din serii de linii sau benzi cu o structură fină, spectrele de absorbţie ale solidelor constau dintr-un număr redus de benzi foarte largi (de obicei 1—3). Benzile de absorbţie sînt situate de obicei în ultraviolet, dar în unele cazuri se extind în domeniul vizibil.

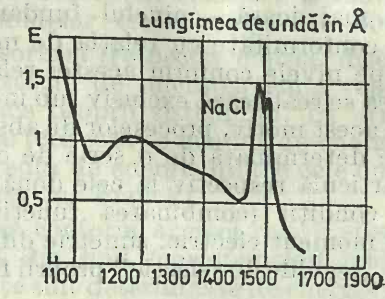
Constatările experimentale legate de spectrul de absorbţie în UV-VIS, respectiv culoarea solidelor pot fi explicate satisfăcător de modelul spectrului energetic în benzi. Astfel în diamant lungimea zonei interzise este de circa 44000 cm^{-1}, ceea ce determină ca tranziţiile electronice din banda de valenţă în banda de conducţie să aibă loc în domeniul UV al spectrului şi ca atare el este incolor. În cazul CdS lărgimea zonei interzise este de aproximativ 20000 cm^{-1}, ceea ce determină absorbţia zonei albastre a spectrului vizibil şi culoarea galben-portocalie a acestei substanţe. La Si elementar, zona interzisă situîndu-se în întregime în infraroşu (circa 9200 cm^{-1}), toate radiaţiile din domeniul vizibil pot produce tranziţii electronice şi ca atare el apare cenuşiu, cu luciu metalic.

Tranziţiile electronice, în sensul discutat mai sus, corespund la realizarea unei stări excitate a solidului prin promovarea unui electron din banda de valenţă în banda de conducţie. Spectrul de absorbţie va urma deci să conţină o bandă largă şi intensă.

În multe cazuri, spre exemplu în cazul cristalelor de halogenuri alcaline, se constată însă o structură fină a benzilor de absorbţie în locul unei singure benzi cerute de modelul de mai sus. Aceste benzi se datoresc absorbţiei de energie cu formarea excitonilor (fig. II.134).

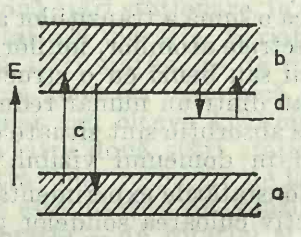
Dezvoltarea acestui concept a demonstrat că nivelele excitonice trebuie să fie localizate la marginea benzilor de absorbţie, rezultate din teoria zonală.

Pentru a aplica consideraţiile de mai sus la interpretarea spectrelor cristalelor reale este necesar să se ţină cont de faptul că orice abatere de la reţeaua sau structura periodică perfectă (adică defectele cristalului) poate să afecteze periodicitatea cîmpului de potenţial al reţelei şi ca urmare



II.134. Spectrul de absorbţie al NaCl la 80 K.

să ducă la apariţia unor nivele energetice adiţionale situate în zona interzisă. Electronii promovaţi în banda de conducţie pot să se dezexcite, trecînd pe aceste nivele, ceea ce duce implicit la modificarea spectrelor de absorbţie prin apariţia unor benzi suplimentare situate la lungimi de undă mai mari (faţă de tranziţia din banda de valenţă în banda de conducţie) (fig. II.135).



II.135. Nivele adiţionale în solid : *a* — bandă de valenţă ; *b* — bandă de conducţie ; *c* — zone interzise ; *d* — nivel adiţional adus de o impuritate.

În general nivelele adiţionale sînt cauzate de imperfecţiunile punctiforme ale reţelei. Locurile vacante în reţea afectează de regulă absorbţia în ultraviolet. Defectele de reţea care afectează culoarea, deci care absorb lumina vizibilă, se numesc centre de culoare.

Cele mai simple centre de culoare, centrele F, se produc prin iradierea solidului cu radiaţii ionizante (raze X sau γ). În cazul halogenurilor alcaline colorarea se produce şi prin încălzirea cristalului în prezenţa vaporilor metalului alcalin.

Forma benzii F este dată de relaţia :

$$k_\nu = \frac{2Nfe^2}{c.m.} \cdot \frac{(n^2+2)^2}{n} \cdot \frac{H\nu^2}{(\nu_0^2 - \nu^2) + H^2\nu^2}$$

în care : k_ν — coeficientul de absorbţie pentru radiaţia de frecvenţă ν ;
N — numărul centrelor F pe cm^3 ;
f — tăria oscilatorului ;

c — viteza luminii;
e — sarcina electronului;
m — masa electronului;
n — indicele de refracție al solidului;
ν_0 — frecvența corespunzătoare maximului de absorbție;
H — semilățimea benzii (în cm^{-1}).

Analog cu formarea centrelor F există posibilitatea formării de centre de culoare mai complexe prin unirea mai multor centre F — centre M, R, sau prin legarea unei lacune pozitive de un ion (pereche de ioni) negativ — centre V.

Centrele V sînt situate la lungimi de undă mai mici în comparație cu centrele F, ele afectînd de obicei absorbția în ultraviolet.

Culoarea majorității corpurilor solide se datorează nivelelor adiționale aduse de impurități introduse voit sau întîmplător. Este cunoscută spre exemplu colorarea intensă a unor cristale incolore determinată de prezența în compoziția lor a unor concentrații extrem de scăzute de compuși ai ionilor tranziționali (rubin — Al_2O_3 cu 0,5 % Cr_2O_3).

Ionii tranziționali (cu nivelul d parțial complet) precum și ionii de tranziție internă (lantanide și actinide cu nivelul f incomplet) prezintă stări de excitație în domeniul ultraviolet și vizibil al spectrului. Starea de excitare poate fi localizată pe ionul tranzițional sau în vecinătatea acestuia. Din aceste motive contribuția acestor ioni la spectrul de absorbție al solidului poate fi discutată prin urmărirea influenței pe care o exercită simetria poliedrului de coordinare format de particulele învecinate ionului tranzițional asupra nivelelor energetice ale acestuia.

Teoria spectrelor ionilor tranziționali elaborată pentru prima oară de Bethe (1929) și aplicată sub formă „teoriei cîmpului cristalin" la studiul complecșilor, consideră particulele ce alcătuiesc poliedrul de coordinare drept sarcini negative punctiforme, iar interacțiunea dintre ele și ionul tranzițional central ca fiind de natură pur electrostatică. Confruntarea datelor experimentale cu cele prevăzute teoretic a dus prin perfecționări continue la reprezentările acceptate astăzi sub denumirea teoriei cîmpului liganzilor.

Sediul culorii compușilor cu ioni tranziționali (cu invelișul d parțial ocupat) rezidă în tranziția electronilor d între nivelele energetice diferite, apărute în urma scindării orbitalilor din starea fundamentală a ionilor liberi sub acțiunea cîmpului electrostatic înconjurător.

Numărul și poziția acestor benzi depinde atît de configurația electronică (numărul electronilor d) din ionul cromogen, cît și de simetria și intensitatea cîmpului electrostatic înconjurător. În acest sens, ionii tranziționali (exemplele se referă la prima serie tranzițională) se pot împărți din punct de vedere spectroscopic în trei grupe, după starea electronică fundamentală (notate cu literele S, D și F):

— Ioni în stare spectroscopică fundamentală S: Mn^{2+}, Fe^{3+} ($3d^5$) caracterizați prin benzi de absorbție foarte slabe, întrucît tranziția $d_\varepsilon^3 d_\gamma^2 \rightarrow d_\varepsilon^2 d_\gamma^3$ este interzisă (vezi fig. II.136).

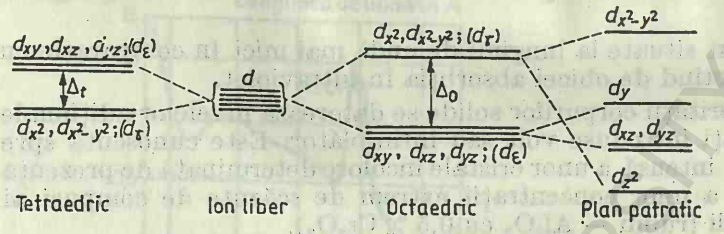
— Ioni în stare spectroscopică D: Ti^{3+} ($3d^1$), Mn^{3+} ($3d^4$), Fe^{2+} ($3d^6$) și Cu^{2+} ($3d^9$) care prezintă o bandă largă de absorbție și

— Ioni în stare F: V^{3+} ($3d^2$), Cr^{3+} ($3d^3$), Co^{2+} ($3d^7$) și Ni^{2+} ($3d^8$) care prezintă două sau mai multe benzi în domeniul vizibil, respectiv în domeniul ultraviolet și infraroșu apropiat.

Pentru fiecare din aceste trei categorii de ioni, o importanţă deosebită are cifra şi simetria de coordinare, după cum rezultă din schema de scindare din fig. II.136.

Ecuaţia parametrului de scindare Δ pentru cîmpul octaedric a fost dată de Ilse şi Hartman

$$\Delta \cong \frac{5eq}{3} \cdot \frac{r^{-4}}{R^5}$$



II.136. Scindarea orbitalilor d în cîmpul cristalin.

unde: r — valoarea medie a distanţei de la nucleu la electron pentru electronii $3d$;
R — distanţa de la centrul ionului la centrul particulei coordonate (ligandului);
e — sarcina unui electron;
q — sarcina sau dipolmomentul unui ligand, incluzînd dipolul indus datorită polarizaţiei.

Din această relaţie rezultă că poziţia benzii de absorbţie depinde, alături de coordinanţă, de toţi factorii care influenţează sarcina electrică efectivă a particulelor care coordinează cationul, sarcină care determină intensitatea cîmpului liganzilor.

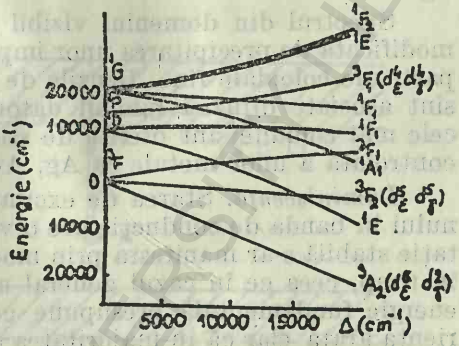
Variaţia culorii conferite de un ion cromofor în funcţie de compoziţia cristalului gazdă se explică astfel prin multitudinea factorilor care influenţează parametrul de scindare.

Scindarea orbitalilor d corespunde unei scindări energetice corespunzătoare a stării electronice fundamentale. Trebuie reţinut însă că şi stările de energie superioare (excitate) pot suferi o asemenea scindare şi astfel nivelele de energie pentru un ion d aflat într-un cîmp de simetrie şi intensitate date sînt determinate de totalitatea nivelelor rezultate. (Fig. II.137).

În comparaţie cu tranziţiile discutate anterior între banda de valenţă (sau un nivel adiţional) şi banda de conducţie (sau un nivel excitonic din vecinătatea acestuia) caracterizate prin intensităţi ridicate în spectre (k de ordinul 10^4—10^5 cm^{-1}) tranziţiile d—d corespund unor intensităţi scăzute (k are valori de ordinul zecilor de cm^{-1}). Aceasta arată că regula de selecţie a lui Laporte, conform căreia tranziţiile ce antrenează redistribuirea electronilor în acelaşi nivel cuantic (în stratul d spre exemplu) sînt interzise, este parţial respectată cu toată scindarea nivelului d (adică suprimării degenerării de ordinul 5 al acestuia) sub influenţa cîmpului de liganzi. Se consideră că de fapt tranziţia devine posibilă datorită „amestecării" parţiale a nivelelor d şi p, ceea ce face ca tranziţia dintre doi orbitali d ai unui ion situat în centrul unui poliedru de coordinare să aibă într-o măsură oarecare un caracter d—p.

O altă regulă de selecţie foarte importantă interzice unele tranziţii care duc la modificarea numărului de spini neperechi. Acţiunea acestei reguli explică intensităţile foarte scăzute observate în spectrele ionilor cu configuraţia electronică d^5.

Lăţimea benzilor corespunzătoare tranziţiilor $d-d$ arată că ele corespund unor tranziţii electronice asociate cu tranziţii de vibraţie şi rotaţie. O altă caracteristică importantă este asimetria mai mult sau mai puţin evidentă a benzii în raport cu k_{max}. Cauza rezidă în distorsiunea poliedrului



II.137. Diagrama nivelelor energetice pentru un ion d^8 (Ni^{2+}).

de coordinare (scăderii simetriei cîmpului de liganzi) adică efectului Jahn-Teller. Distorsiunea poate fi provocată de prezenţa unor particule diferite în poliedrul de coordinare, de ordonarea parţială a particulelor de acelaşi fel sau de însuşi ionul tranziţional. Scăderea simetriei cîmpului de liganzi pentru o anumită cifră de coordinare (spre exemplu de la simetria octaedrică la tetragonală prin alungire sau comprimare după o axă de simetrie de ordinul 4) are ca efect o altă distribuţie a nivelelor energetice decît cea prevăzută în fig. II.136 (să se compare de exemplu scindarea în cîmp octaedric şi în cîmp tetragonal). Ca urmare pot deveni accesibile din punct de vedere cuantic pentru tranziţii şi alte nivele de energii apropiate între ele, ceea ce duce la lărgirea benzii, la asimetria acesteia şi uneori chiar la o structură fină.

Spre deosebire de benzile datorate tranziţiilor $d-d$, spectrele lantanidelor prezintă benzi ascuţite, apropiate de liniile din spectrele atomice. Benzile intense din aceste spectre se atribuie în mod uzual unor tranziţii de tipul $f^n \rightarrow f^{n-1}d$. Benzile corespunzătoare scindării orbitalilor f sub influenţa cîmpului liganzilor au intensităţi foarte scăzute ($k_{max} \approx 0{,}5$). Ambele aceste constatări se explică ţinînd cont de faptul că electronii f sînt practic neinfluenţaţi de cîmpul liganzilor şi astfel tranziţiile $f \rightarrow f$ rămîn interzise de regula de selecţie a lui Laporte, iar componentele de vibraţie şi rotaţie nu vor afecta în mod sensibil tranziţiile acestor electroni.

În spectrele din domeniul UV—VIZ a unor compuşi aflaţi în stare solidă se recunosc benzi intense, practic nemodificate în raport cu cele prezentate de soluţiile lor. Coeficienţii de absorbţie ridicaţi ($k_{max} \approx 10^4$) arată că sînt evident tranziţii permise. Ele se întîlnesc la combinaţiile unor anioni ca SO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, NO_3^-, MnO_4^-, complecşi etc. Aceste benzi se datoresc unui transfer de electroni între ionul central şi liganzi din care cauză se numesc spectre de transfer de sarcină.

În esenţă procesul este analog transferului de electroni sub influenţa absorbţiei unei cuante între banda de valenţă şi o stare excitată a unui solid. În cazurile discutate aici se poate însă considera că starea fundamen-

tală și starea excitată sînt localizate pe același ion complex (anion poliatomic sau complex propriu-zis).

Din punctul de vedere al spectrelor de absorbție este indiferent dacă electronul este transferat de la cationul central la ligand sau invers. Practic se întîlnesc ambele situații. În cazul anionilor poliatomici amintiți electronul este localizat la început pe ligand (spre exemplu în SO_4^{2-} se transferă de la oxigen la sulf), în timp ce la complexul cunoscut al Fe (II) cu fenantrolină, transferul are loc de la cation la un orbital de antilegătură π al ligandului.

Spectrul din domeniul vizibil și deci culoarea unor solide poate fi modificată de precipitarea unor impurități (de obicei metale) sub formă de particule coloidale fine. Benzile de absorbție observate în aceste situații sînt asociate difuziei luminii datorită particulelor coloidale. Exemplele cele mai comune sînt oferite de sticlele rubin obținute prin precipitarea controlată a unor metale ca Ag, Au sau Cu.

Luminiscența. Starea de excitație realizată prin promovarea electronului în banda de conducție are o viață medie de 10^{-8} s. O stare de excitație stabilă s-ar manifesta prin modificarea absorbției energiei luminoase în timp, ceea ce în cazul general nu se observă. Revenirea în starea de energie fundamentală presupune cedarea surplusului de energie. Experiența arată clar că în majoritatea cazurilor solidele nu emit lumină, deci energia de excitare este pierdută altfel decît prin radiație. Revenirea în starea fundamentală fără emisie de energie luminoasă se numește tranziție neradiativă. Ea se datorește transformării treptate a energiei de excitație în căldură (agitația termică a rețelei).

Există însă situații cînd energia de excitație acumulată de solid este transformată în energie luminoasă adică solidul devine luminiscent.

După natura energiei de excitație se deosebesc următoarele categori de luminiscență :

— fotoluminiscență, determinată de absorbția energiei luminoase;
— termoluminiscență, determinată de încălzirea substanței;
— electroluminiscență, determinată prin excitație în cîmp electric;
— chemoluminiscență, determinată de desfășurarea unei reacții chimice;
— triboluminiscență, care rezultă în urma unei solicitări mecanice (frecare, presare, sfărîmare);
— cristaloluminiscență, care însoțește cristalizarea unor substanțe;
— bioluminiscență, determinată de desfășurarea unor procese biochimice.

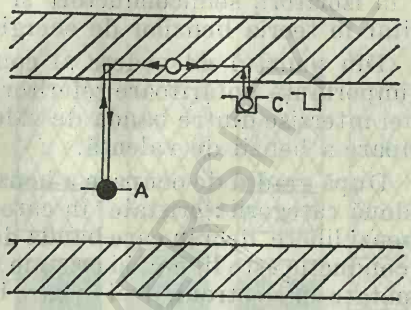
În mod curent, în cadrul fenomenelor de luminiscență se face distincție între fluorescență și fosforescență.

Fluorescența se desfășoară paralel cu excitarea respectiv are o durată de maximum 10^{-8} s după încetarea excitației. În cazul fosforescenței, emisia de lumină are o durată mai lungă, de la microsecunde la cîteva ore, după încetarea acțiunii excitante.

Fenomenele de luminiscență se datoresc, în mare parte, defectelor rețelei cristaline. Este cunoscut de mult timp, că obținerea „fosforilor" (substanțe luminiscente) este legată de introducerea în rețeaua unui compus cristalin a unor impurități cu rol de activatori ai procesului de luminiscență. Astfel spre exemplu ionii de Ag^+ și Cu^+ sînt activatori pentru sulfurile de zinc și cadmiu, Mn^{2+} — pentru silicații de zinc, cadmiu sau beriliu, Tl^+ — pentru KCl etc.

Activatorul introduce nivele adiţionale în zona interzisă ce separă banda de valenţă de banda de conducţie. Mecanismul de producere a luminiscenţei prin intermediul acestor nivele adiţionale este prezentat în fig. II.138.

Activatorii introduc nivele adiţionale deasupra benzii de valenţă şi sub banda de conducţie. Nivelul superior ocupat al activatorului, prin absorbţia energiei de excitaţie furnizează electroni în banda de conducţie (nivele activatoare — *A* fig. II.138). Nivelele energetice superioare ale



II.138. Mecanismul procesului de luminiscenţă.

activatorului (*C* — fig. II.138) sînt cel puţin parţial neocupate întrucît electronii lor sînt transferaţi pe nivelele *A* mai joase. Nivelele *C*, astfel, pot capta electroni (nivelele capcană).

Prin absorbţie de energie luminoasă, de exemplu, vor avea loc tranziţii electronice din banda de valenţă şi de pe nivelele *A* în banda de conducţie. O parte din aceşti electroni, după 10^{-8} s (stingerea stării de excitaţie) recad pe nivelele iniţiale dînd naştere fluorescenţei. O altă parte, prin tranziţii neradiative, îşi micşorează treptat energia şi pot cădea în capcanele *C*. Capcanele *C* reprezintă stări metastabile întrucît din ele nu este posibilă o tranziţie în banda de valenţă (aceasta este ocupată complet şi dacă a fost depopulată parţial în timpul excitaţiei ea se recompletează prin revenirea electronilor din banda de conducţie.)

Prin absorbţie suplimentară de energie, electronii de pe nivelele *C* pot fi promovaţi din nou în banda de conducţie.

Din banda de conducţie electronul poate să cadă din nou în capcană, să-şi risipească energia sub formă de căldură sau să realizeze o tranziţie pe nivelul *A* însoţită de emisie de lumină. Durata fosforescenţei depinde astfel de menţinerea electronului în capcanele *C*. Creşterea temperaturii va scurta emisia fosforescentă, deoarece creşte probabilitatea ca electronul din capcană să dobîndească suplimentul de energie pentru revenirea în banda de conducţie.

Din fig. II.138 rezultă că de regulă tranziţiile însoţite de emisia de lumină au lungimea de undă mai mare decît cea corespunzătoare lăţimii zonei interzise (legea de deplasare a lui Stokes).

Există însă posibilitatea ca datorită agitaţiei termice, un electron promovat în banda de conducţie să primească o energie suplimentară care îl situează pe un nivel de energie superior nivelului final al absorbţiei (dar aflat tot în banda de conducţie). Revenirea unui asemenea electron direct

pe nivelul A va corespunde unei emisii de lumină cu lungimea de undă mai mică decît cea corespunzătoare lăţimii zonei interzise (deplasare anti-Stokes).

II.9.3.2.4. Proprietăţi electrice

Domeniul foarte larg al conductivităţii solidelor şi ca atare clasificarea lor în izolatori, semiconductori şi conductori se poate interpreta în mod unitar în teoria benzilor de energie.

Din punctul de vedere al conductibilităţii electrice sînt doi factori cu importanţă hotărîtoare referitor la spectrul energetic în benzi : lăţimea zonei interzise dintre banda de valenţă şi banda de conducţie şi gradul de ocupare a benzii de valenţă.

După gradul de ocupare a benzilor de energie, solidele pot fi împărţite în două categorii : cristale în care nu există decît benzi complet ocupate şi benzi libere, deci în care banda de valenţă este complet ocupată şi banda de conducţie este liberă, şi cristale în care există şi benzi ocupate numai pe jumătate cu electroni, deci în care benzile apropiate de nucleu sînt complet ocupate, banda de valenţă este ocupată pe jumătate iar benzile superioare sînt libere.

Din prima categorie fac parte cristalele a căror atomi au un număr par de electroni iar din cea de a doua atomii cu un număr impar de electroni.

Într-o bandă complet ocupată, electronii pot să se deplaseze fără nici o piedică de la un atom la altul şi astfel, ca orice electron în mişcare, induce în bandă un curent elementar. Rezultanta acestor curenţi elementari este însă nulă, întrucît fiecare electron are o pereche care se mişcă cu aceeaşi viteză în sens contrar, deci curenţii elementari daţi de o pereche de electroni cu spin opus sînt nuli.

În benzile complet ocupate, curentul total rămîne nul şi cînd cristalului i se aplică o diferenţă de potenţial. Conducerea curentului electric ar fi posibilă doar dacă o parte din electroni ar putea cîştiga energie sub acţiunea cîmpului exterior şi să treacă într-o stare energetică superioară. Dar în bandă toate nivelele posibile sînt complet ocupate (pe fiecare nivel sînt deja doi electroni permişi de principiul lui Pauli) şi din acest motiv nu există posibilitatea deplasării ordonate într-un singur sens al electronilor.

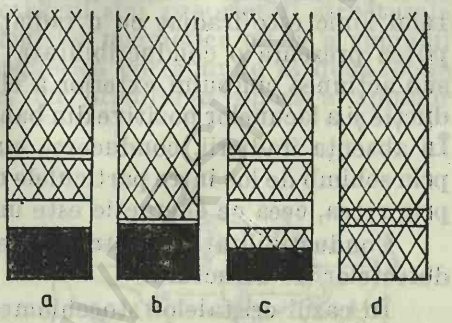
Dacă în schimb banda de energie este ocupată pe jumătate, electronii din bandă pot să preia energie de la cîmpul exterior, întrucît există nivele superioare libere. Electronii acestei benzi sub acţiunea cîmpului exterior pot să migreze în mod ordonat adică prin cristal poate să treacă un curent.

Rezultă astfel că electronii pot să se deplaseze liber şi haotic de la un atom la altul în orice solid dar deplasarea ordonată într-un singur sens este o proprietate exclusivă a electronilor din benzile parţial ocupate. Izolatorii perfecţi vor avea astfel spectrul energetic alcătuit din benzi complet ocupate respectiv neocupate iar conductorii tipici vor prezenta şi benzi parţial ocupate.

Suprapunerea „încălecarea" benzilor de energie (vezi Capitolul I) poate să transforme banda de valenţă ocupată în bandă ocupată parţial

prin multiplicarea nivelelor energetice accesibile electronilor individuali prin absorbție continuă (reamintim că printr-o aproximație grosieră diferența de energie între două nivele ale aceleiași benzi este de 10^{-22} eV). Caracterul de conductori al metalelor cu număr par de electroni (alcalino-pămîntoase) se explică în acest mod.

Mișcarea electronilor în cadrul benzilor nu încetează nici la 0K, electronii posedînd la această temperatură o așa-numită energie de zero. Nivelul superior de energie ocupat la această temperatură se numește



II.139. Schema benzilor de energie pentru : *a*) izolatori ; *b*) semiconductori ; *c*) și *d*) conductori.

nivel Fermi. În izolatori și semiconductori nivelul Fermi coincide cu limita superioară a benzii de valență iar în conductori, cu nivelul superior ocupat din cadrul benzii de valență ocupat pe jumătate.

În fig. II.139 este reprezentată schema benzilor de energie pentru izolatori (*a*), semiconductori (*b*) și cele două situații care caracterizează conductorii (*c* și *d*). Benzile complet ocupate în figură sînt inegrite, iar benzile permise libere sau parțial ocupate — hașurate.

Din figură se vede că diferența între semiconductori și izolatori se referă la lățimea zonei interzise dintre banda de valență și banda de conducție. În cazul semiconductorilor diferența mică de energie corespunzătoare zonei interzise face ca la $T \neq 0$K o parte din electronii de valență să obțină energia necesară promovării în banda de conducție, prin agitația termică.

Promovarea electronului în banda de conducție are ca urmare, pe de o parte, desfacerea unor legături dintre particulele cristalului (dacă legătura a fost realizată printr-o pereche de electroni) iar pe de altă parte apariția unei găuri pozitive în banda de conducție.

Conducerea curentului electric este asigurată astfel de către electronii din banda de conducție și găurile din banda de valență care se deplasează în sens contrar sub acțiunea unui cîmp exterior. Această categorie a semiconductorilor în care numărul de electroni de conducție și găuri este egal iar formarea lor este reciproc condiționată, se numesc intrinseci. Semiconductorii descriși în II.8, în care apariția electronilor liberi sau a găurilor este condiționată de impurificarea controlată cu atomi de valență diferită de ai rețelei gazdă, se numesc extrinseci.

Dependența de temperatură a conductibilității electrice a conductorilor tipici și semiconductorilor concordă bine cu acest model.

În cazul conductorilor creșterea temperaturii favorizează mișcarea haotică a electronilor în detrimentul mișcării ordonate și din acest motiv conductibilitatea scade. În cazul semiconductorilor concentrația de echilibru a purtătorilor de sarcină — electroni liberi și găuri — crește cu creșterea temperaturii (vezi II.8) și deci și conductibilitatea va crește.

Datorită lărgimii mari a zonei interzise, în absența unui aport suplimentar de energie cuantificată, cristalul ionic ideal trebuie să fie un izolator perfect. Din modelul energetic din fig. II.139 a rezultă că dacă cristalul ionic este iradiat cu o radiație de frecvență corespunzătoare el va putea prezenta o conductibilitate electrică caracteristică, prin mișcarea sub acțiunea cîmpului exterior a electronilor promovați în banda de conducție și a lacunelor pozitive din banda de valență (efect fotoelectric intern). În absența iradierii, conducerea curentului electric se poate realiza doar prin schimb de loc între particulele nodale, adică prin difuzia ionilor proprii prin rețea, ceea ce energetic este imposibil.

Conductibilitatea electrică diferită de zero a izolatorilor se datorește defectelor de structură.

În cazul cristalelor stoechiometrice curentul electric este transportat de către defectele Schottky și Frenkel. Întrucît concentrația acestora crește cu temperatura rezultă că și conductibilitatea electrică a cristalelor ionice va crește cu temperatura.

Un număr mare de compuși își datoresc însă conductibilitatea unei structuri nestoechiometrice, adică existenței unui exces de anioni sau cationi. Neutralitatea electrică a compusului cere, în aceste cazuri, apariția unor defecte punctiforme sub formă de goluri electronice sau ca electroni suplimentari în rețea.

Spre exemplu, conductibilitatea electrică a ZnO poate fi atribuită unui exces de Zn^{2+} (față de O^{2-}) în rețea, ce presupune existența în rețea în poziții interstițiale a cîte 2 electroni pentru fiecare ion de Zn^{2+} nestoechiometric. Dimpotrivă conductibilitatea Cu_2O se explică prin oxidarea parțială a ionului cupros la ion cupric ce duce la apariția unor lacune pozitive în rețeaua cationică. Transportul electricității se datorează deci în cazul ZnO migrării electronilor sub acțiunea cîmpului aplicat, iar la Cu_2O migrării lacunelor pozitive.

Frecvent, ambele mecanisme descrise mai sus se pot întîlni la unul și același cristal. Un exemplu remarcabil în acest sens este oferit de rutil — TiO_2. Se știe că rutilul se prezintă în mod frecvent colorat, deși el ar trebui să fie incolor. Culoarea cristalelor de rutil (de la galben la negru) este cauzată de reducerea parțială a Ti^{4+} la Ti^{3+} cu formarea deci a Ti_2O_3 în rețeaua cristalină.

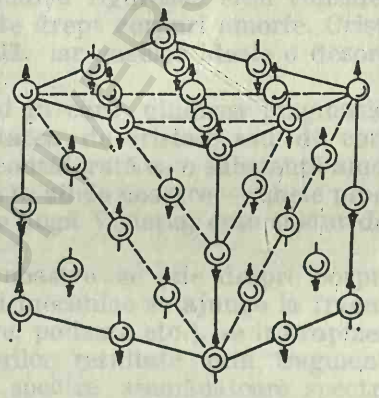
Defectele rețelei provocate de reducerea Ti^{4+} la Ti^{3+} pot fi vacanțe de ioni de oxigen — $[O_{\square}]^{2+}$ (numite defecte cu caracter acceptor întrucît avînd sarcina + 2 pot capta electroni pentru neutralizare electrică); centre neutre $[O_{\square}2Ti^{3+}]^{\circ}$ (combinația unei vacanțe de ion de oxigen cu doi ioni Ti^{3+} ce echivalează cu $2Ti^{4+}$) și centre ionizate $[O_{\square}Ti^{3+}]^{+}$ (combinația unei

vacanțe de ion de oxigen cu un ion de Ti^{3+}). Un centru ionizat se comportă ca un donor de electroni în transportul electricității, ionul Ti^{3+} oxidîndu-se la Ti^{4+} după schema:

$$[O_{\square}Ti^{3+}]^{+} \rightarrow [O_{\square}Ti^{4+}]^{2+} - e$$

II.9.3.2.5. Proprietăți magnetice

Antiferomagnetismul și feromagnetismul sînt proprietăți structurale determinate de ordonarea atît a particulelor magnetice cît și a spinului momentelor lor. Ordonarea antiferomagnetică corespunde la două rețele feromagnetice identice, întrepătrunse, cu orientarea opusă a spinilor (fig. II.140).



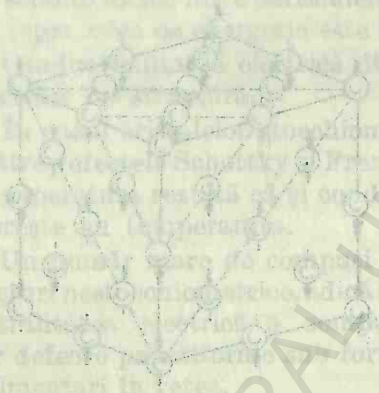
II.140. Structura magnetică a MnO.

În fig. II.140 este reprezentată rețeaua MnO cubic (rețeaua ionilor de oxigen este omisă) cu ordonarea antiferomagnetică a spinilor ionilor de Mn^{2+}. Se observă că planele (111) sînt ocupate alternativ de ioni de Mn^{2+} cu o orientare paralelă a spinilor în același plan și opusă pentru 2 plane învecinate. Momentul spontan total este deci nul.

Un caz particular al ordonării antiferomagnetice se întîlnește la ferite — cristale mixte din familia spinelilor de compoziție $MeFe_2O_4$ (Me = = Mn, Co, Ni, Zn, Cd, Fe). Feritele prezintă de fapt o structură de spinel „invers", adică cationii trivalenți sînt distribuiți egal atît în golurile octaedrice cît și în cele tetraedrice ale rețelei compacte a ionilor de oxigen. Ordonarea momentelor magnetice în fiecare din aceste rețele parțiale este feromagnetică dar antiferomagnetică între cele două rețele. Dacă cationul bivalent care este repartizat statistic printre ionii trivalenți din golurile octaedrice este diamagnetic, compusul va avea o comportare antiferomagnetică tipică. Dacă în schimb este paramagnetic, spinelul invers va prezenta un moment magnetic spontan diferit de zero, corespunzînd rețelei feromagnetice a ionilor bivalenți. Acest tip particular de ordonare magnetică este denumită ferimagnetică.

Structurilor magnetice le sînt caracteristice grupele de simetrie „alb-negru" adică ordonarea reticulară este descrisă, alături de relațiile de si-

metrie obişnuite, şi de operaţia de antisimetrie. Alternarea „alb-negru" caracteristică operaţiei de antisimetrie corespunde inversării sensului momentului magnetic. Pentru ca să existe o ordonare magnetică, particulele magnetice trebuie să aibă o dispoziţie anumită în raport cu elementele de antisimetrie. Astfel o particulă magnetică poate fi situată pe o antiaxă binară (axă complexă rezultată din îmbinarea rotaţiei cu operaţia de antisimetrie) dacă spinul ei este orientat perpendicular pe axă. Particula poate fi situată de asemenea pe orice axă, dacă spinul este orientat paralel cu axa. În schimb o particulă magnetică nu poate fi situată într-un centru de antisimetrie sau în centrul de simetrie a unei axe (respectiv antiaxe) de inversiune.



BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY

III. SOLIDE NECRISTALINE

III.1. Starea amorfă. Periodicitatea la distanță mică și dezordinea ideală

Evoluția — din punct de vedere istoric — a conceptului de stare cristalină și stare amorfă a materiei reflectă evoluția cunoștințelor pe care știința le-a realizat, ca urmare a perfecționării continue a mijloacelor și tehnicii de investigație.

În cadrul concepțiilor și clasificărilor celor mai vechi se considerau cristaline doar acele corpuri care se prezintă sub forme geometrice regulate, corespunzînd unor poliedre perfecte și au o simetrie perfectă. Toate substanțele care nu îndeplineau aceste condiții riguroase erau considerate amorfe. Desigur, sticlele erau considerate drept corpuri amorfe. Cristalelor ideale le era atribuită o ordine ideală, iar gazelor ideale o dezordine ideală.

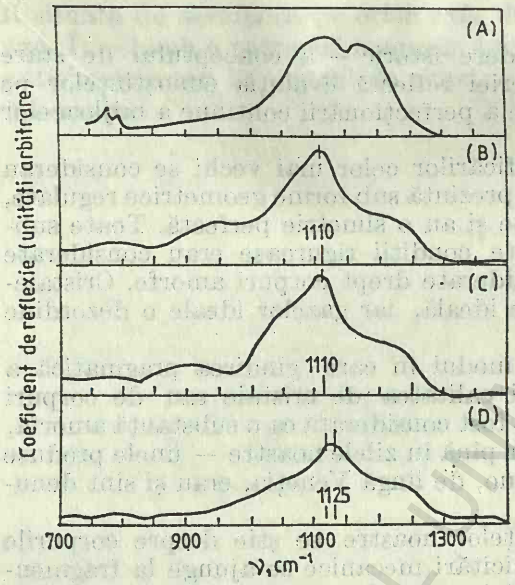
Este interesant de constatat modul în care gîndirea pragmatică a oamenilor a atribuit unor corpuri calitatea de cristale sau de corpuri amorfe. Astfel multă vreme argila a fost considerată ca o substanță amorfă, iar în secolul al XVII-lea — și chiar pînă în zilele noastre — unele produse din sticlă elaborate în insula Murano, de lîngă Veneția, erau și sînt denumite cristal de Veneția.

În stadiul actual al cunoștințelor noastre se știe despre corpurile cristaline că sub acțiunea unor solicitări mecanice se ajunge la fragmentarea progresivă a lor (zdrobire, măcinare, polizare etc.), se izotropizează. Examenul roentgenostructural al pulberilor rezultate prin fragmentare avansată a condus la obținerea unor spectre asemănătoare spectrelor corpurilor amorfe. Aceasta înseamnă că o dată cu fragmentarea cristalului are loc o distrugere a edificiului reticular cristalin și ca urmare a ordinei la distanță, prin apariția unui număr mare de defecte de rețea. Totuși este foarte greu de a stabili o demarcație netă între starea amorfă și cristalină — în acest caz — deoarece trecerea de la starea amorfă la cea cristalină, atunci cînd se trece de la dimensiuni atomice la dimensiuni mai mari, este continuă și la fel continuă este și creșterea gradului de ordine din structura respectivă. Altfel spus, este greu să se delimiteze de la ce granulație în sus trebuie să considerăm un material drept microcristalin și de la ce granulație în jos să-l considerăm drept material amorf. Totuși, faptul că tranziția din starea amorfă în starea cristalină decurge cu variația intensă a unor proprietăți fizice (ex. conductibilitatea electrică) impune o considerare separată a stării amorfe și a stării cristaline.

Schimbări structurale se mai pot realiza de asemenea supunînd substanțele cristaline unor iradieri cu raze X sau gamma, sau prin bombardament cu neutroni. Sub impactul unor astfel de radiații, are loc dislocarea unor atomi din punctele nodale ale rețelei și proiectarea lor în interstițiile rețelei, ducînd la schimbarea distanțelor interatomice și a unghiurilor legăturilor chimice. În felul acesta se ajunge — ca și în cazul anterior — la o afinare și dezordonare a structurii, respectiv la izotropizarea ei. Astfel, în urma unor iradieri cu neutroni, rețeaua cuarțului prezintă astfel

de transformări, încît structura lui devine asemănătoare cu cea a sticlei de cuarţ, aşa după cum rezultă comparînd spectrele din fig. III.1. [1].

Odată cu afinarea structurii cuarţului — sub acţiunea iradierii cu neutroni — are loc şi o scădere progresivă a densităţii cuarţului pînă la o valoare apropiată, dar ceva mai mare decît a sticlei de cuarţ, respectiv 2,30 faţă de 2,21. În schimb valoarea coeficientului de dilatare termică liniară este practic egală în ambele cazuri, respectiv $\alpha_{25^\circ C}^{200^\circ C} = 5{,}4 \times 10^{-7}/^\circ C$



III.1. Spectrele de reflexie în infraroşu: A = cuarţ paralel cu axa c; B = cuarţ iradiat cu neutroni; C = sticlă de SiO_2 iradiată; D = sticlă de cuarţ neiradiată.

Concluziile desprinse din spectrele de reflexie în infraroşu sînt confirmate de măsurătorile făcute prin difracţie RX, care au pus în evidenţă o mare asemănare a curbelor care ilustrează distribuţia radială a densităţii electronilor în cuarţul cristalizat iradiat cu neutroni şi în sticla de cuarţ.

Alura curbelor obţinute precum şi valorile distanţelor interatomice rezultate sugerează faptul că, în urma iradierii cu neutroni, se mai conservă ordinea reticulară doar pînă la prima sferă de coordonare din jurul unui atom de siliciu central, iar pentru distanţe mai mari, vizînd sfere de coordinaţie mai îndepărtate, ordinea reticulară este distrusă. Respectiv, dacă în cazul cuarţului cristalizat neiradiat (cu o reţea în care distanţele interatomice şi dispunerea particulelor materiale se repetă periodic) putem vorbi despre o ordine la distanţă mare, în cazul cuarţului cristalizat iradiat cu neutroni, precum şi în cazul sticlei de cuarţ, putem vorbi doar despre o ordine la distanţă mică, sau ordine locală [1—6].

De fapt, posibilitatea de a stabili gradul de ordonare sau de dezordonare (respectiv şi de izotropizare sau de „amorfizare") dintr-un corp este condiţionată de posibilitatea de a obţine date privind dispunerea (aranjamentul) atomilor dintr-o reţea.

Pînă în prezent, tehnicile existente curent nu au permis obţinerea unor date nemijlocite cu privire la acest aranjament. În acest sens cel mai preţios ajutor s-au dovedit a fi informaţile mijlocite, obţinute prin intermediul figurilor de difracţie (fotoni X, neutroni etc.). Pe baza

criteriului care are în vedere figurile de difracție, se consideră amorfă orice substanță în care extinderea zonelor de difracție coerentă nu depășește 20 Å [7].

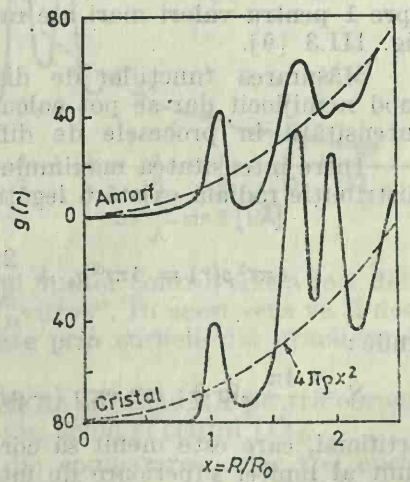
S-a arătat în cadrul capitolului anterior, că starea cristalină se caracterizează prin periodicitatea la distanță mare. Pentru a se caracteriza această periodicitate s-a apelat la ceea ce s-a definit sfera de coordinație.

În cazul corpurilor vitroase (amorfe), caracterizarea periodicității — care se păstrează numai la distanță mică — se poate face mai bine apelînd la funcția de distribuție radială. Astfel funcția radială pentru numărul de atomi arată numărul de atomi care au centrul așezat exact pe suprafața unei sfere de rază r, măsurat de la centrul unui atom. Vecinii cei mai apropiați ai acestui atom se află la o distanță r_0 pe suprafața unei sfere.

Ne putem imagina că și la distanțe mai mari, atomii au centrele lor situate exact pe alte sfere, avînd însă raze din ce în ce mai mari. Mărimea acestor raze depinde de tipul structurii respective.

Pentru substanțele amorfe are importanță numărul atomilor (cifra de coordinație) aflați pe prima sferă (de coordinație). Această cifră de coordinație caracterizează ordinea la mică distanță. Deoarece atomii se găsesc într-o permanentă stare de mișcare termică, este greu să-i imaginăm ocupînd poziții rigide pe suprafața sferelor. Astfel, devine evident că este preferabil ca în locul suprafețelor sferice să considerm straturi sferice. Numărul mediu de atomi aflați în volumul delimitat de sferele cu raza r respectiv $r + dr$ va fi exprimat prin $g(r)dr$, iar $g(r)$ se numește funcție de distribuție radială.

În acest fel cifrele de coordinație sînt date de integrala funcției $g(r)$ după r (respectiv de suprafața cuprinsă de maxime) și nu direct de $g(r)$ care are dimensiunile număr de atomi/lungime.



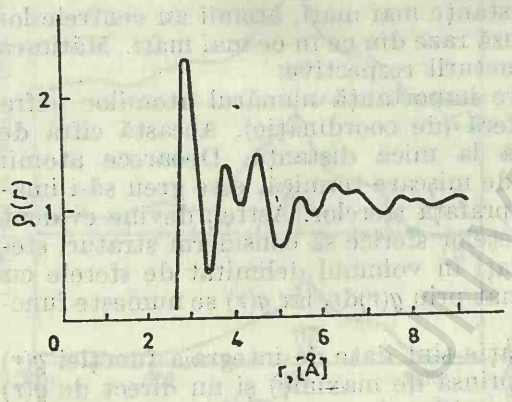
III.2. Funcția de distribuție radială pentru siliciu amorf și cristalin. $R_0 = 0{,}235$ nm (2,35 Å).

În fig. III.2 este prezentată alura funcției $g(r)$ pentru silicea amorfă și cea cristalizată la temperatura camerei [8]. Pe ambele curbe distribuția densității de stare, corespunzînd dezordinii totale, este reprezentată prin linia întreruptă. Comparînd alura curbelor pentru cele două cazuri (silicea amorfă și silicea cristalină) se observă că distribuția după rază a

vecinilor din prima, ca și din următoarele sfere, are un caracter determinat în cazul silicei cristalizate ilustrînd ordinea la distanță mare, în schimb în cazul silicei amorfe, începînd cu sfera a doua, repartizarea atomilor are un caracter întîmplător, ilustrînd ordinea la distanță mică din silicea amorfă.

Deoarece funcția $g(r)$ crește rapid după $4\pi r^2/r_0^2$, pentru valori mari ale raportului r/r_0 este dificil de a deduce de pe aceste grafice apariția unor sfere de coordinație superioară, se preferă — de multe ori — funcția de densitate relativă:

$$\rho(r) = \frac{g(r)}{4\pi r^2 \rho_0}$$



III.3. Funcția de densitate relativă $\rho(r)$ pentru topitura telurului.

În general, $g(r)$ este o funcție parabolică crescătoare, iar $\rho(r)$ converge spre 1 pentru valori mari ale raportului r/r_0, așa după cum rezultă din fig. III.3 [9].

Măsurarea funcțiilor de distribuție radială nu se poate realiza în mod nemijlocit dar se pot calcula din diferitele funcții de distribuție a intensității în procesele de difracție.

Între intensitatea maximului de difracție la unghiul θ și funcția de distribuție radială există o legătură care este dată de relația [10]:

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_{S_{min}}^{S_{max}} si(s) \exp(-as^2) \sin rs \, ds$$

unde:

$S = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \vartheta$; iar $\exp(-as^2)$ reprezintă un factor de temperatură, artificial, care este menit să corecteze erorile determinate de caracterul finit al limitei superioare de integrare [7].

Intensitatea redusă este dată de relația:

$$i(s) = [I_k - \sum_j x_j f_j^2(s)] \left[\frac{\sum_j x_j f_j(0)}{\sum_j x_j f_j(s)} \right]$$

unde:

x_j — fracția atomilor componenți pentru fiecare specie;

f_j — coeficient de dispersie atomică sau ionică;

I_e — intensitatea normată, corelată pentru efecte de polarizare și de fond.

Intensitatea redusă se mai poate exprima prin intermediul transformării integralei:

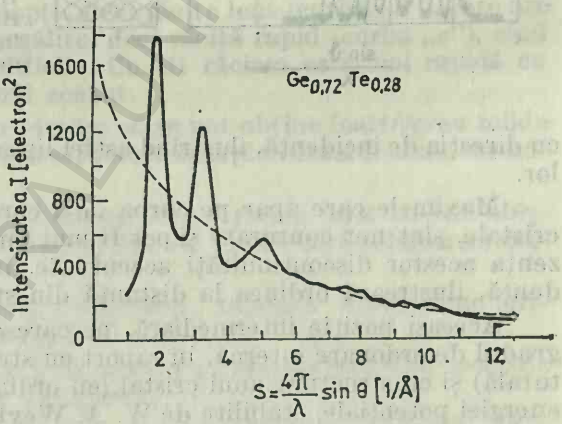
$$i(s) = \int_0^\infty 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] \frac{\sin sr}{sr} dr$$

De obicei $s = 0{,}15 - 1{,}5\ nm^{-1}$.

În fig. III.4 se prezintă funcția $i(s)$ pentru o substanță amorfă, depusă sub formă de peliculă fină [11].

După cum se observă, pentru valori mari ale lui s $i(s)$ tinde spre 0.

În fig. III.4 primul maxim poate fi atribuit primei sfere de coordinație, al doilea maxim celei de a doua sfere etc. În felul acesta este pusă în evidență, în mod pregnant, creșterea gradului de dezordine pe măsura îndepărtării de atomul central, în condițiile unei substanțe necristalizate. Linia întreruptă din figură corespunde unei dezordini totale. În lumina acestor considerații apare, totodată, evident ceea ce se înțelege în mod obișnuit prin denumirea de roentgenamorf.



III.4. Funcția de distribuție a intensității difracției RX pentru un strat cu o grosime de 50 μ de $Ge_{72}Te_{28}$.

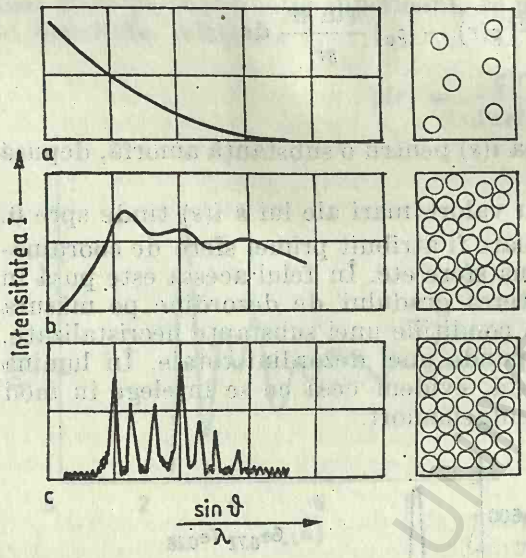
O problemă care a constituit obiectul multor controverse a fost delimitarea sferei noțiunii de „amorf" și de „vitros". În acest sens va fi deosebit de utilă interpretarea datelor redate prin curbele din următoarele două figuri (fig. III.5 și III.6).

Astfel în fig. III.5 se prezintă spectrele de difracție RX pentru corpuri aflate în stările de agregare: gaz, sticlă sau lichid și cristal [12].

După cum se știe și cum rezultă din compararea celor trei curbe (a, b, c), starea corespunzătoare unei ordini totale, care se regăsește în structura cristalelor (ideale), ca și starea de dezordine totală (ideală), atribuită gazelor, sînt două stări limită, greu de realizat. Sticla și de asemenea lichidele au o structură cu un grad de ordonare intermediar între cele două stări limită, ocupînd o poziție intermediară între difracția ordonată din cristale și dispersia continuă din gaze. Pentru sticlă (și lichide)

este caracteristică apariţia unui singur maxim mai puternic, dar şi acesta difuz şi eventual a încă cîteva maxime slabe şi difuze.

Apariţia acelui maxim mai puternic (şi difuz) este legată de probabilitatea ca un alt atom să se afle la o distanţă egală cu diametrul atomului respectiv. Pe difractogramele unor gaze se observă un maxim, la unghiuri mici, care scade continuu cu creşterea unghiului, fără a prezenta variaţii



III.5. Repartizarea intensităţii difracţiei RX şi dispunerea moleculelor (în dreapta figurii) pentru materiale în diferite stări de agregare : *a* = gaz ; *b*=sticlă şi lichid ; *c* = cristal

cu direcţia de incidenţă, ilustrînd astfel lipsa totală de ordine din structura lor.

Maximele care apar pe curba „*c*", corespunzătoare difracţiei RX în cristale, sînt net conturate şi pot fi mai mult sau mai puţin intense. Prezenţa acestor discontinuităţi accentuate, în funcţie de direcţia de incidenţă, ilustrează ordinea la distanţă din structura lor.

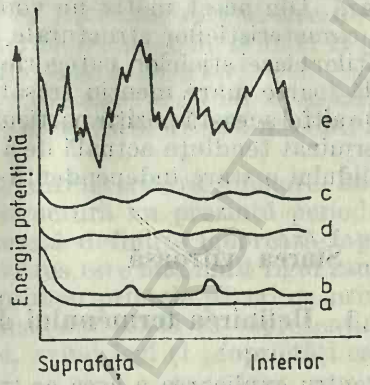
Aceeaşi poziţie intermediară, pe care o ocupă sticla, în ce priveşte gradul de ordonare internă, în raport cu structura unui gaz (cu dezordine totală) şi cu structura unui cristal (cu ordine totală), apare şi în profilele energiei potenţiale, stabilite de W. A. Weyl şi E. C. Marboe, pentru diferitele grade de ordonare, aşa după cum se poate observa în fig. III.6 [13].

Sînt greu de întîlnit solide necristaline, cu structuri complet dezordonate, pe deplin amorfe, pentru care variaţia energiei potenţiale de la suprafaţă spre interior („profilul energetic") este dată de curba „*e*" de pe fig. III.6. Aceasta, deoarece toate corpurile prezintă o tendinţă de ordonare, respectiv de trecere la o simetrie superioară, care le conferă o stabilitate mai mare în timp.

La extremitatea opusă se găsesc corpurile cu o structură ordonată total (cristale ideale), a căror profil energetic (redat de curba „*a*" de pe fig. III.6) este o linie dreaptă. Acest profil corespunde unei structuri de echilibru, care se realizează la temperaturi joase. Creşterea energiei potenţiale spre suprafaţa corpurilor se explică — în general — prin coordinaţia incompletă a atomilor aflaţi la suprafaţă. Apariţia unor defecte în reţeaua

cristalelor (goluri etc.) determină apariția unei variații a energiei potențiale (curba „*b*" din fig. III.6).

Structurile solidelor necristaline nu sînt structuri de echilibru. În condiții de temperatură obișnuită, timpul de relaxare a acestor structuri are însă durată „geologică". Supuse unor tratamente termice aceste corpuri tind să-și ordoneze structura, trădînd astfel caracterul metastabil al structurii lor. Aceasta apare pregnant examinînd (pe fig. III.6) pro-



III.6. Profilele energetice ale unor structuri avînd grade de ordonare diferite. *a* = cristal ideal; *b* = cristal real (cu defecte); *c* = sticlă obținută prin răcire rapidă; *d* = sticlă obținută prin răcire lentă (recoaptă); *e*=substanță „amorfă" rezultată prin condensare din vapori.

filul energetic al unei sticle recoapte, deci răcite lent (curba „*d*"), care are nivel inferior celui al unei sticle călite, deci răcită rapid (curba „*c*"), cînd posibilitățile de ordonare sînt dificile. Cu cît răcirea este mai rapidă cu atît gradul de ordonare este mai scăzut.

În concluzie, trebuie să considerăm că se pot obține foarte greu solide cu adevărat amorfe, respectiv cu o structură complet dezordonată, asemănătoare celei a gazelor.

În categoria corpurilor solide amorfe sînt cuprinse atît sticlele obișnuite, rezultate prin subrăcirea topiturilor, cît și celelalte solide necristaline obținute pe alte căi.

Căile cele mai obișnuite pentru obținerea solidelor necristaline (altfel decît prin subrăcirea topiturilor) sînt:

— evaporarea în vid, urmată de condensarea sub formă de pelicule fine — pe un suport — a unor substanțe;

— hidroliză în fază gazoasă, spre exemplu obținerea SiO_2 din $SiCl_4$ conform reacției [14]:

$$SiCl_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4\,HCl$$

— descompunerea unor substanțe la descărcări în gaze, spre exemplu obținerea de filme de siliciu și de germaniu din SiH_4, respectiv GeH_4 [15].

Căile mai puțin obișnuite pentru obținerea de solide necristaline sînt:

— amorfizarea prin procedee mecanice (mărunțire avansată) sau prin iradiere;

— precipitare din soluții;

— deshidratarea gelurilor;

— oxidarea anodică și prin electroliză.

Diversitatea mare de substanţe amorfe prezentate, care au ca unic punct comun absenţa caracteristicilor stării cristaline (ca spre exemplu periodicitatea la distanţă mare, topire la punct fix etc.) face extrem de dificilă şi totodată inutilă încercarea de a le trata în mod unitar. Unele clase de substanţe, respectiv materiale amorfe cum ar fi: răşinile, cauciucul, lemnul, pluta etc., deşi foarte importante din punct de vedere practic, sînt obiectul unor ştiinţe şi tehnologii specifice, tocmai datorită diversităţii proprietăţilor specifice şi a factorilor structurali care le condiţionează. Din acest motiv ne vom rezuma — în continuare — la dezvoltarea caracteristicilor structurale şi a consecinţelor acestora asupra proprietăţilor clasei sticlelor, categorie de solide care la o diversitate compoziţională foarte mare menţin trăsături esenţiale comune.

De altfel această poziţie particulară a sticlelor, în cadrul solidelor amorfe, a determinat tendinţa actuală de a deosebi printre modalităţile de apariţie ale solidului o stare independentă—starea vitroasă.

III.2. Starea vitroasă

III.2.1. Definirea termenului de „sticlă"

Pentru explicarea a ceea ce trebuie înţeles prin termenul de „sticlă" în succesiunea anilor s-au formulat o serie de definiţii. Cele mai multe dintre acestea au fost controversate şi sînt susceptibile de completări. Există părerea că pînă în prezent nu s-a formulat o definiţie care să fie pe deplin satisfăcătoare. În continuare se vor prezenta acele definiţii care au reţinut în mai mare măsură atenţia oamenilor de ştiinţă.

În conformitate cu definiţia elaborată de către „Comisia de terminologie de pe lîngă Academia de Ştiinţe din Uniunea Sovietică" „prin sticlă se înţeleg toate corpurile amorfe obţinute prin răcirea unei topituri, indiferent de compoziţia lor chimică şi de intervalul de temperatură la care a avut loc; datorită măririi treptate a viscozităţii aceste corpuri trebuie să aibă proprietăţile mecanice ale corpurilor solide, iar procesul de trecere din stare lichidă în stare sticloasă trebuie să fie reversibilă" [16]. Această definiţie include atît sticlele anorganice cît şi cele organice.

O altă definiţie a fost elaborată de „Societatea americană pentru încercarea materialelor" în felul următor: „Sticla este un produs anorganic de fuziune, care a fost răcit pînă la condiţii rigide fără să cristalizeze" [17]. După cum rezultă, această definiţie se referă numai la sticlele anorganice, neglijînd pe cele organice.

Dietzel introduce termenul de „vitroid" prin care înţelege „o substanţă compactă din punct de vedere fizic, care la temperatură joasă se găseşte în stare amorfă, rigidă şi casantă şi care la temperatură înaltă se înmoaie".

În categoria vitroizilor sînt cuprinse unele substanţe anorganice (elemente, oxizi, floruri, nitraţi, cloruri, sticle etc.), organice (polistiren, polietilenă, zaharuri etc.) şi silicoorganice (siliconi etc.). Sticlele anorganice din silicaţi alcătuiesc o subgrupă distinctă a vitroizilor [8] „Sticla este în marea majoritate a masei sale o substanţă necristalizată, anorganică, rigidă şi în mod preponderent oxidică. Ea poate fi incoloră, colorată, transparentă, clară, iar în prezenţa unor corpuri străine poate fi opacă".

După G. W. Morey „Sticla este o substanţă anorganică aflată într-o condiţie continuă şi analoagă stării acelei substanţe dar care, ca rezultat

al unei schimbări — reversibile — a viscozității în timpul răcirii, a atins o astfel de mărime a viscozității încît este pentru toate scopurile practice rigidă" [19]. Atît Morey cît și Kitaigoroski subliniază — în definițiile lor — caracterul reversibil al trecerii lichid — sticlă la răcire, respectiv încălzire.

Din punct de vedere termodinamic, se consideră caracteristic pentru substanțele formatoare de cristale, că mărimile termodinamice de ordinul I (entalpia H, entropia S, volumul specific V) prezintă discontinuități la T_L (temperatura lichidus), în timp ce sistemele formatoare de sticlă prezintă discontinuități ale mărimilor termodinamice de ordinul II (α, C_p) la T_g, care este temperatura de transformare a sticlelor.

Este însă mai potrivit a se spune că sticlele prezintă o variație mai accentuată a proprietăților la T_g, decît de a vorbi despre discontinuitate la această temperatură.

Conform consideraţiilor de ordin difractometric, făcute anterior, sticla este o substanță solidă a cărei structură nu prezintă periodicitate după cîteva distanțe interatomice. Această definiție ignorează faptul că uneori este greu de decis dacă un corp vitros este mai mult rigid sau fluid.

În perioada de timp în care se exprimau primele păreri cu privire la structura și proprietățile sticlei, s-a considerat sticla ca reprezentînd cea de a patra stare de agregare a materiei, avînd legi și proprietăți caracteristice.

Așa cum atunci cînd s-a vorbit despre structura cristalină s-au introdus termenii de cristal ideal și cristal real, tot așa cînd se discuta despre starea vitroasă și sticlă, unii autori au introdus termenii de „sticlă ideală" și „sticlă reală".

Beyersdorfer consideră „sticla ideală" lipsită de structură, posedînd omogenitatea absolută, izotropie și dezordonare completă în preajma punctului de zero absolut [20].

Botvinkin consideră că sticlei reale îi este caracteristică o macrostructură, iar pentru sticla ideală nu exclude posibilitatea apariției unei microstructuri, rezultată — bunăoară — prin formarea unor anioni mai mari [21].

Desigur, sticla ideală reprezintă o stare limită, foarte greu de realizat, aceasta deoarece chiar și în condițiile unei răciri foarte rapide, datorită tendinței pronunțate de coordinare a ionilor de Si^{4+} și O^{2-} se formează ioni de silicați avînd o anumită ordonare. Chiar și în topituri nu se exclude apariția unei anumite ordonări în funcție de temperatură și compoziție. La scăderea temperaturii și atingerea temperaturii de topire, apare posibilitatea declanșării cristalizării. Din această cauză sticla reală are o structură eterogenă. Dimpotrivă, sticla ideală exclude cu desăvîrșire posibilitatea cristalizării. Modificarea structurii, la scăderea temperaturii, trebuie să evolueze în mod continuu și în domeniul topiturii subrăcite. Ea trebuie să fie însoțită de stabilirea permanentă a poziției de echilibru respective. Structura înghețată în domeniul transformărilor reprezintă deci o sticlă ideală [22]. Sticla ideală se obține deci în absența oricărei nucleații (și implicit a cristalizării) și are o structură care este identică cu structura lichidului subrăcit, în echilibru termic în domeniul transformărilor.

Cercetări întreprinse în cel de al cincilea deceniu al secolului nostru au permis obținerea unor sticle, care printr-o cristalizare dirijată pot dobîndi o structură parțial sau total microcristalină și care sînt totuși trans-

parente. Aceste sticle se depărtează foarte mult de conceptul de „sticlă ideală" şi au fost numite „vitroceram".

Într-o concepţie mai actuală starea vitroasă se consideră ca o stare subrăcită, avînd o simetrie la distanţă mică (locală), stabilitate şi rigiditate. Stabilitatea nu trebuie înţeleasă însă în sens termodinamic ci într-un sens cu mult mai larg (în sens practic).

Datorită ordonării sale dezavantajoase în raport cu aceeaşi substanţă ordonată, sticla are un surplus de energie liberă, motiv pentru care i se atribuie instabilitate. Dar în condiţii obişnuite, această instabilitate nu se manifestă nici pentru timpi extrem de lungi.

Spre deosebire de starea vitroasă, starea cristalină se caracterizează printr-o simetrie continuă şi la distanţă. Dacă comparăm structura cuarţului cristalizat, cu structura sticlei de silice (sticla de cuarţ), care rezultă prin topirea şi răcirea cuarţului, se constată următoarele deosebiri. Într-o sticlă de silice, fiecare atom de siliciu se înconjoară de patru atomi de oxigen aşezaţi în colţurile unui tetraedru, doi tetraedri învecinaţi legîndu-se printr-un vîrf avînd un oxigen comun. Absenţa unei simetrii la distanţă în sticla de silice, apare ca urmare a faptului că, chiar şi în cazul a doi tetraedri învecinaţi, fiecare tetraedru are o orientare diferită. Această dezordine sau lipsă de simetrie în repartizarea spaţială a tetraedrilor de SiO_4 constituie una din deosebirile esenţiale dintre starea vitroasă şi starea cristalină.

În structura cuarţului cristalizat motivul reticular — tetraedrii de SiO_4 — se repetă după o schemă riguroasă şi în mod uniform în toată întinderea materială a cristalului, deci acesta prezintă o stoechiometrie perfect definită.

Ordonarea apropiată scade la ridicarea temperaturii în mod treptat şi este — teoretic — total desfiinţată cînd $T = \infty$, în timp ce ordonarea la distanţă este desfiinţată total la o temperatură dată.

Există în literatura de specialitate încă numeroase alte definiţii şi consideraţii cu privire la termenul de sticlă [23—25]. Existenţa unui număr mare de definiţii reflectă tocmai dificultatea de a defini prin formulări lapidare — dar totuşi cuprinzătoare — starea vitroasă sau termenul de sticlă.

III.2.2. Structura lichidelor

Aşa cum s-a arătat anterior, sticlele rezultă prin subrăcirea unor topituri, deci a unor lichide. Din acest motiv precizarea structurii lichidelor permite o mai uşoară înţelegere a stării vitroase şi a procesului de formare al sticlei.

Lichidele se pot obţine fie prin răcirea unor gaze fie prin încălzirea, pînă la topire, a unor solide. Lichidele au o structură intermediară între cea a gazelor şi cea a solidelor, după cum s-a văzut pe difractogramele prezentate anterior (fig. III.5). Această concepţie este în contradicţie totală cu unele păreri mai vechi, conform cărora lichidele ar fi lipsite de structură. Aceeaşi poziţie intermediară o au şi în ce priveşte mişcarea particulelor constitutive. Dacă în cazul solidelor are o importanţă mişcarea de vibraţie, în cazul lichidelor are importanţă mişcarea de translaţie. Numărul vibraţiilor pe care le execută moleculele unui lichid — în poziţia de echilibru temporar — este de cca $10^{12} - 10^{13}$ pe secundă, deci apropiat

de cel din solide, ceea ce sugerează o similitudine în ce privește densitatea forțelor intermoleculare și structura celor două stări. Această similitudine este cu atît mai mare, cu cît lichidele se află la o temperatură mai apropiată de temperatura de topire a cristalelor din care provin [26]. Totuși, datorită agitației termice, care este mai mare în lichide, topirea solidului duce la o mică creștere a volumului (cca 10 %), respectiv la o oarecare afînare a structurii. În aceste condiții distanța dintre particule nu crește cu mai mult decît 3—4 %, deci aranjamentul structural se modifică puțin prin topire și totodată forțele de coeziune dintre molecule slăbesc, tot într-o mică măsură.

Ca urmare a afînării structurii, se creează spații libere care permit schimbarea poziției moleculelor (schimb de loc). Cum însă forțele intermoleculare sînt încă destul de mari, distanța parcursă nu depășește în general dimensiunea particulei. Schimbările de poziție au loc după un număr foarte mare de vibrații (milioane) și timpul dintre două schimbări este dat de relația:

$$\tau = \tau_0 \exp (E/kT)$$

unde:

τ = timpul pentru o vibrație de echilibru ($10^{-12} - 10^{-13}$ s);
E = energia de activare necesară pentru schimbarea de poziție;
k = constanta lui Boltzman.

Valoarea lui E depinde atît de structura lichidului cît și de temperatura și presiunea exterioară, respectiv pentru orice temperatură și presiune corespunde o structură de echilibru a lichidului.

Trecerea de la o structură de echilibru la o altă structură de echilibru prin modificarea temperaturii se realizează cu atît mai ușor, respectiv într-un timp care este cu atît mai scurt cu cît temperatura este mai ridicată. Totuși între modificarea structurii și schimbarea temperaturii, sau a presiunii, se instalează o întîrziere, dacă schimbarea este bruscă. Se definește — în general ca timp de relaxare al structurii timpul dintre 2 schimbări de poziție.

Scurtarea timpului de relaxare al structurii la temperaturi mai mari se explică prin creșterea mobilității particulelor, ca urmare a slăbirii forțelor de legătură dintre moleculele lichidului. Creșterea agitației termice determină apariția în structura lichidului a unor goluri de dimensiuni atomice, denumite lacune, a căror prezență ușurează efectuarea schimbului de loc.

Dimpotrivă, la temperaturi mai joase, ca urmare a scăderii energiei cinetice (kT) a particulelor și datorită compactizării structurii, timpul de activare și cel de relaxare devine mai lung.

În cazul trecerii de la o structură la alta, variația energiei de activare a lichidului este dată de relația:

$$E = AT \exp (\alpha T),$$

unde:

A și α = constante ce depind de structura lichidului.

În prezent pentru o serie de lichide s-au stabilit modele structurale, dintre care următoarele trei prezintă mai ales interes [13, 27—30].

1) *Model de tip Frenkel* [26].

Acest model de structură îl prezintă lichidele care rezultă prin topirea halogenurilor (săruri ionice) și a metalelor.

Aceste corpuri prezintă particularitatea că în apropierea (și deasupra) temperaturii de topire au vîscozitate foarte mică și ca atare o mare mobilitate, deci o structură dinamică. Creșterea temperaturii — în continuare — nu aduce după sine și o scădere importantă a viscozității. În ciuda unei aparente omogenități lichidul este format din grupări (ciorchini) de ioni separate între ele prin numeroase fisuri. Din acest motiv, acest tip de topitură se mai numește „lichid fisurat".

Pentru a explica comportarea acestor lichide, Frenkel elaborează așa-numita „teoria a golurilor" care presupune existența unor goluri, sau defecte numeroase, adică a unor spații în care densitatea este mai mică decît în restul structurii. Prin ridicarea chiar mică a temperaturii, aceste goluri se unesc, cresc în volum și totodată crește mult și mobilitatea lor, deci capacitatea lor de a migra în interiorul topiturii. Această migrare a golurilor poate fi comparată cu fuga unor bule de aer în lichid. Structura lichidului fiind extrem de mobilă (fluiditatea fiind foarte mare) existența acestor grupări are un caracter extrem de temporar, ele distrugîndu-se într-un loc, pentru a se reface imediat în alt loc apropiat. Deci „lichidul figurat" poate fi comparat cu un corp poros. Într-adevăr lichidele avînd structuri de acest fel (model Frenkel) sînt mult mai compresibile decît corpurile solide, pînă la un moment dat, respectiv pînă cînd sub acțiunea presiunii porii se închid.

Structura acestor topituri este complet diferită de structura cristalului din care provin. Geometria, respectiv simetria aranjării particulelor din rețeaua cristalului se modifică foarte mult prin topire. Topirea acestor corpuri poate fi atribuită modificării (disproporționării) legăturilor chimice.

Datorită mobilității ridicate, aceste topituri, chiar și în condițiile unei răciri rapide, au posibilitatea de a se ordona pentru a forma un edificiu reticular, deci o structură regulată. Din acest motiv, acest tip de lichide (topituri) nu vor da naștere prin răcire și întărire unor sticle.

2) *Model de tip Bernal* [31].

Topiturile, respectiv lichidele de tip Bernal rezultă prin topirea unor cristale considerate perfecte și sînt lipsite aproape complet de defecte (goluri sau fisuri) în structura lor. Aceste cristale dau topituri în care simetria, respectiv ordonarea la distanță mare a particulelor, nu se modifică decît în mică măsură, așa încît structura topiturii este apropiată de cea a cristalului din care rezultă. Ca exemplu de astfel de cristale, poate fi dat cristobalitul și feldspatul plagioclaz albitul. Aceste perturbări ale ordinei la distanță se datoresc prezenței unor ioni avînd coordinație diferită de cea a majorității ionilor prezenți în structură. Creșterea coordinanței unui ion de la 6 la 7, sau scăderea de la 6 la 5 determină o distorsiune a poliedrilor, respectiv o modificare a orientării lor, iar revenirea la coordinanța normală se realizează foarte greu.

Particularitățile lichidelor de tip Bernal se explică prin faptul că viscozitatea topiturii rămîne mare în apropierea punctului de topire.

Totuși creșterea, chiar mică, a temperaturii face ca viscozitatea acestor topituri să scadă mult.

Procesul de topire al unor astfel de cristale (de ex. albit sau cristobalit) decurge în mod treptat și se realizează atunci cînd energia termică depășește energia legăturii chimice. Între particulele lichidului care rezultă prin topire intervin forțe de legătură care sînt de același ordin de mărime, ceea ce exclude posibilitatea existenței unor molecule.

Lichidele de tip Bernal au capacitatea de a forma sticle stabile prin subrăcire. Datorită viscozității ridicate procesul de nucleație și apoi cel de cristalizare se realizează foarte greu, la răcirea topiturii.

Din expunerea acestor date rezultă că cele două modele anterior prezentate reprezintă două stări limită, respectiv două extreme. În cazul modelului de tip Frenkel, ordinea la distanță mică a cristalelor de halogenuri alcaline se menține și în topitură, în timp ce numerele de coordinație scad în topitură. În cazul modelului de tip Bernal, ordinea la distanță mare din cristale se păstrează în mare măsură și în topitură.

3) *Model de tip Stewart.*

Lichidele de tip Stewart se pot obține prin topirea B_2O_3 sau a Se [32—34]. Lichidul rezultat din topirea Se se aseamănă cu un polimer organic, conținînd lanțuri de macromolecule avînd mărimi diferite, iar topitura rezultată din B_2O_3 conține diferite grupe $(B_2O_3)_x$ care pot fi considerate drept molecule. Acese grupări pot forma „roiuri" sau „regiuni cibotactice", avînd grad de ordonare mai ridicat și a căror orientare poate deveni preferențială prin curgere, sau prin tragere în fire.

Lichidele de tip Stewart sînt vîscoase, ca urmare a faptului că grupările — amintite anterior — sînt mari și au forme complicate, astfel încît migrarea lor în topitură este dificilă, ceea ce împiedică ordonarea lor într-o rețea cristalină. Din acest motiv lichidele de tip Stewart au capacitatea de a forma sticle.

Trecerea cristalului în topitură — prin ridicarea temperaturii — are loc atunci cînd energia legăturilor dintre grupările mari de particule, respectiv dintre lanțuri, legături care sînt mai slabe decît legăturile dintre componenții care alcătuiesc gruparea, respectiv legăturile din interiorul lanțului, este depășită de energia termică și cînd dispare ordinea la distanță.

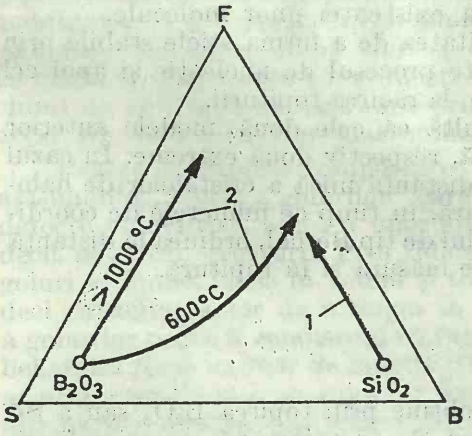
Cele trei modele descrise reprezintă de fapt niște cazuri limită. Majoritatea topiturilor care formează sticle prin răcire nu se incadrează în cazurile descrise mai sus, ci se comportă ca și cînd ar fi un amestec al celor trei tipuri de lichide prezentate, constituind „structuri intermediare".

Pentru a putea interpreta comportarea și proprietățile unor topituri reale și deci și a topiturilor sticlelor, W. A. Weyl a construit un triunghi echilateral, în colțurile căruia se găsesc cele trei structuri limită descrise anterior, așa cum se observă în fig. III.7.

Orice topitură din interiorul acestui triunghi—reprezentînd de fapt un sistem ternar — conține elemente corespunzătoare și caracteristice tuturor celor trei tipuri de lichide. În acest triunghi topiturile sticlelor industriale se situează pe dreapta B—S și mai aproape de colțul S.

Curba 2 din fig. III.7 explică variația structurii sticlei de B_2O_3 la adausul de oxizi alcalini, adică permite o explicație a ceea ce se numește anomalia borică. Respectiv, adausul de oxizi alcalini la B_2O_3 vitros, deter-

mină — diferit de sticlele silicioase — o creștere a viscozității. Aceasta se explică prin faptul că adausul — de exemplu — de Na_2O la B_2O_3 determină o schimbare a structurii, în urma căreia un lichid de tip Stewart (lichid orientabil) trece spre un lichid de tip Bernal, lipsit de defecte și cu viscozitate mai mare [34].



III.7. Reprezentarea modelelor structurale și a structurilor topiturilor reale în triunghiul lui Weyl: Curba 1 = variația structurii topiturii sticlei de cuarț la adausul de oxizi alcalini; Curba 2 = variația structurii sticlei din B_2O_3 la adausul de oxizi alcalini.

Dimpotrivă, dacă la o topitură de SiO_2, care prezintă o structură de tip Bernal (cu viscozitate mare), se adaugă oxizi alcalini, topitura își modifică structura, tinzînd spre o topitură de tip Frenkel, cu viscozitate mică (vezi curba 1).

Interpretări mai noi ale structurii topiturilor, prin prisma structurii polimere, au condus la următoarele concluzii [4]. Topiturile polimerilor tridimensionali se găsesc în apropierea vîrfului *B*. Acestor polimeri le sînt caracteristice legături puternice și cu caracter uniform.

Topiturile polimerilor bidimensionali și liniari se situează lîngă vîrful *S*. Caracteristic pentru acești polimeri este tendința de a forma în topitură agregate de formă și dimensiune diferită, iar în stare solidă prezintă legături mai slabe, alături de legături mai puternice.

Topiturile ortosilicaților se situează în zona limitrofă vîrfului *F*. În acest tip de compuși predomină legăturile ionice.

Evoluția topiturii — spre exemplu — din colțul *B* spre colțul *F* la adausul de oxizi alcalini se explică în acest caz, ca un efect al ruperii punților de legătură, respectiv ca rezultat al unei depolimerizări.

Folosirea cu eficiență a triunghiului lui Weyl se realizează numai atunci cînd se cunosc bine proprietățile tuturor componenților implicați în proces și de asemenea proprietățile topiturii.

III.2.3. Condiționarea cinetică a structurii vitroase

Sticla se obține prin subrăcirea unei topituri, respectiv a unui lichid. De aici, definiția lui Tamman, conform căreia sticla este un lichid subrăcit [35—36].

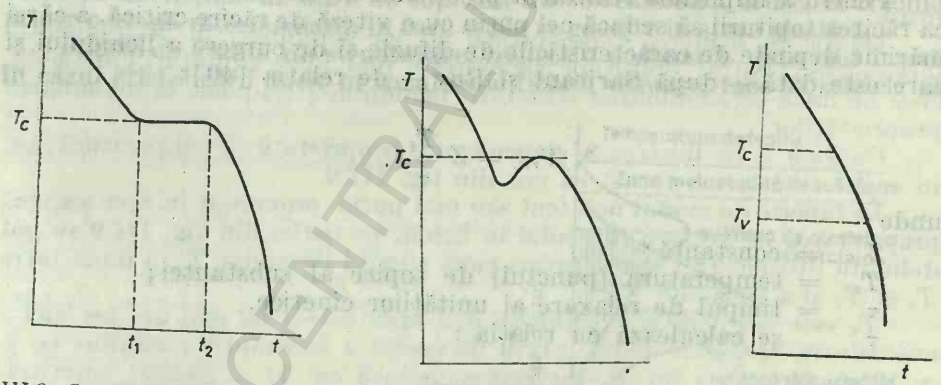
Înainte de a aborda problema sticlei ca lichid subrăcit este necesar de precizat ce trebuie înțeles — în general — printr-un lichid subrăcit

și prin diferite grade de subrăcire. În timpul subrăcirii unui lichid, în funcție de viteza de solidificare, respectiv de gradul de subrăcire, pot apare — în general — următoarele situații: 1) cînd gradul de subrăcire este mic, atunci în mai multe locuri din topitură pot apărea cristale, care cresc pînă ce lichidul s-a solidificat în toată masa lui. Formarea cristalelor este posibilă din momentul în care topitura răcindu-se, atinge temperatura de topire, care este și temperatura deasupra căreia nu pot exista cristale. Temperatura de topire este și temperatura de coexistență a două faze; 2) cînd viteza de solidificare este mai mare pot apărea cristale, dar creșterea lor are loc foarte încet și 3) cînd viteza de solidificare este și mai mare nu se mai pot forma cristale vizibile și lichidul rămîne transparent, lipsit de neomogenități. Dacă ne referim la solidificarea vitroasă, atunci gradul de subrăcire trebuie să fie atît de mare, încît viscozitatea trebuie să atingă astfel de valori, pentru care formarea cristalelor devine imposibilă, ca urmare a rigidizării (înghețării) rapide a structurii.

Înlăturarea cristalizării nu exclude însă cu desăvîrșire existența în sticlă a unei ordonări a particulelor materiale.

Solidificarea unei topituri poate avea loc pe cale cristalină, sau pe care vitroasă, în funcție de o serie de factori ca: viteza de răcire, structura topiturii etc. Influența acestor factori continuă să fie urmărită și precizată în multe lucrări [37—39].

În cazul schimbărilor de fază, deci și în cazul cristalizării, este important factorul timp, orice schimbare de fază făcîndu-se cu o viteză definită. Analizînd — în continuare — solidificarea unui lichid în condițiile a trei viteze de răcire diferite vom putea urmări influența vitezei de solidificare asupra cristalizării (fig. III.8.a,b,c).



III.8. Condiționarea cinetică a solidificării unui lichid: *a* = evoluția temperaturii la o răcire cu o viteză mică; *b* = evoluția temperaturii la o răcire cu o viteză mai mare; *c* = evoluția temperaturii la o răcire cu o viteză foarte mare.

În cazul unei viteze mici de răcire ($v_r = \mathrm{d}T/\mathrm{d}t$) evoluția temperaturii cu timpul este ilustrată în fig. III.8.a. Curba prezintă un palier la T_c (temperatura de cristalizare) în timpul $t = t_2 - t_1$, cînd temperatura rămîne constantă. În acest timp este cedată mediului ambiant o cantitate de căldură $Q = C_L$ reprezentînd căldura latentă de cristalizare.

Dacă viteza de răcire crește pînă la o valoare $(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)_c = v_c$ palierul de temperaturi — datorat separării cristalelor — dispare și variația temperaturii cu timpul este ilustrată în fig. 8.b. În acest caz viteza de răcire este apropiată sau egală cu viteza de creștere a cristalelor.

Pentru o viteză de răcire mai mare decît cea de creștere a cristalelor, respectiv cînd $v_r > v_c$ se ajunge la o situație ilustrată în fig. III.8.c.

În cazul curbei (a), lichidul rămîne un timp suficient de lung la temperatură T_c, încît cristalizarea are loc în toată masa lui.

Dacă v_r crește suficient de mult, atunci temperatura lichidului scade sub temperatura de cristalizare T_c, curba (b) și dacă diferența $v_r - v_c$ nu este prea mare, în masa lichidului apar centre de cristalizare, deci se inițiază o cristalizare, proces care are loc cu degajare de temperatură. Acest aport de căldură, provenit din masa lichidului, ridică temperatura pînă la T_c (reîncălzire), cînd cristalizarea are loc în toată masa lichidului, datorită căldurii latente provenite din interior.

Primele două moduri de răcire, reprezentate prin curba (a) și (b) ilustrează două modalități posibile de realizare ale solidificării unei topituri pe calea cristalizării.

Dacă viteza de răcire devine mai mare decît viteza de cristalizare — curba (c) — atunci căldura provenită din interiorul lichidului (în contul formării unor germeni de cristalizare) este insuficientă pentru a compensa pierderea de căldură prin răcire și curba variației temperaturii cu timpul nu prezintă nici un palier. Acesta este cazul solidificării necristaline sau a solidificării vitroase. În locul palierului de temperatură apare o regiune cu pantă variabilă, care este cuprinsă între temperatura de topire, respectiv cristalizare (T_c) și temperatura de vitrificare (temperatură sub care sticla se găsește în stare rigidă) notată cu T_v pe curba (c). Această variație a pantei dovedește existența unui proces de structurare în sticlă, în acest domeniu de temperatură, chiar dacă intensitatea lui este redusă.

Pentru a împiedica realizarea procesului de cristalizare, este necesar ca răcirea topiturii să se facă cel puțin cu o viteză de răcire critică, a cărei mărime depinde de caracteristicile de difuzie și de curgere a lichidului și care este dată — după Sarjeant și Roy — de relația [40]:

$$V_{r.c.} = Z\frac{T_t}{\tau},$$

unde:

Z = constantă;
T_t = temperatura (punctul) de topire al substanței;
τ = timpul de relaxare al unităților cinetice.

τ se calculează cu relația:

$$\tau = \frac{V\eta}{N_A k T_t}$$

unde:

V = volumul molar;
η = viscozitatea;
N_A = numărul lui Avogadro.

Considerînd: $Z \approx 2 \cdot 10^{-6}$, rezultă:

$$V_{r.c.} = 2 \cdot 10^{-6}\frac{T_t^2 R}{V\eta}$$

unde R este constanta gazelor.

Cu toate că rețeaua vitroasă care se formează nu are regularitatea rețelei cristaline, forțele de legătură sînt de același ordin de mărime ca și în cristalul corespunzător și de asemenea constantele elastice și mecanice.

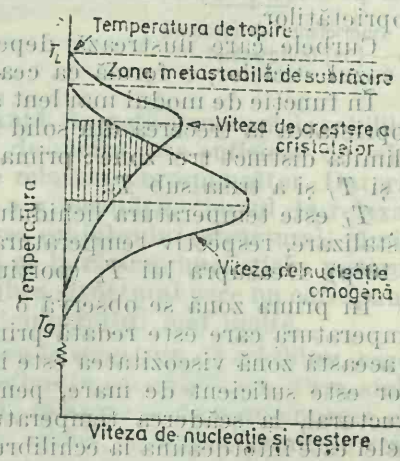
Pentru a se dovedi existența acestui proces de structurare, s-a urmărit variația unor proprietăți fizice ale sticlei cu temperatura, eliminîndu-se influența factorului timp, respectiv a vitezei de răcire, executînd măsurătorile în condiții de echilibru. Rezultatele experimentale au dovedit că schimbarea pantei curbei în această regiune nu apare ca un efect secundar al vitezei de răcire ci ca un efect al unei schimbări de structură. Dacă trecerea din stare de lichid în stare de sticlă rigidă ar fi fost perfect continuă, aceasta ar fi exclus posibilitatea existenței unei schimbări de structură.

Comparînd cele trei curbe, se poate observa caracterul progresiv al solidificării vitroase. Trecerea de la starea fluidă la cea solidă nu se face în mod brusc — la o temperatură definită — ca în cazul cristalizării, ci în mod treptat, într-un interval de temperatură.

Nu numai procesul de solidificare al unei topituri sub formă de sticlă are un caracter treptat, ci și topirea unei sticle decurge progresiv, deosebindu-se — și prin această comportare — de cristale. Topirea cristalelor se realizează brusc și la o temperatură definită, care este mereu aceeași pentru aceeași substanță, motiv pentru care temperatura de topire (punctul de topire) este pentru cristale o constantă, care permite identificarea lor.

Topirea progresivă a unei sticle, se explică prin structura ei, care fiind lipsită de ordine la distanță, între particulele de aceeași specie se pot stabili legături chimice a căror energie variază destul de mult. În acest caz, la ridicarea temperaturii, legăturile chimice vor fi distruse progresiv, începînd cu cele mai slabe și terminînd cu cele mai tari. Din acest motiv, trecerea unei sticle în stare de topitură nu se realizează brusc, ci trecînd printr-o etapă intermediară, în care sticla se găsește în stare plastică.

Faptul că gradul de structurare, respectiv ordonarea, este mai înaltă în cazul cristalizării decît în cazul solidificării vitroase, face ca sticlele să



III.8 d. Efectul temperaturii asupra vitezei nucleației omogene și de creștere a cristalelor la devitrificarea sticlei.

fie considerate drept corpuri solide termodinamic metastabile. O consecință imediată a lipsei unei ordonări la distanță, este faptul că energia internă a corpului în stare vitroasă este mai mare decît energia internă a aceluiași corp aflat în stare cristalizată. Corpul aflat în stare vitroasă are entropie mai ridicată. De aici rezultă tendința generală a sticlelor ca

în condiții favorabile să treacă în stare cristalizată, săracă în energie și deci mai stabilă.

Această tendință de cristalizare a sticlei sau *devitrifierea sticlei* se manifestă la temperaturi ridicate (sub temperatura de topire) și în condițiile unei viteze mici de răcire. După Tammann devitrifierea se caracterizează prin viteza de nucleație, definită prin numărul de nuclee de cristalizare care se formează în topitură în unitate de timp și volum și prin viteza liniară de creștere, exprimată în microni pe minut. Cu cît valorile acestor doi parametri sînt mai mici și cu cît intervalul de temperatură între cele două maxime este mai mare, pericolul devitrifierii va fi mai mic.

Zona hașurată reprezintă domeniul optim de cristalizare. După cum rezultă din figură, la temperaturi mai ridicate se vor forma cristale puține, dar mari (predomină viteza de nucleație), în timp ce la temperaturi mai joase cristale multe dar mici. Prin devitrifiere sticla își pierde caracterul omogen, ceea ce este un fapt nedorit.

O imagine mai complexă asupra fenomenelor care au loc în timpul solidificării vitroase a unei topituri, sau în timpul trecerii sticlei din stare solidă în stare de topitură se poate obține urmărind variația unor proprietăți ale sticlei în funcție de temperatură.

III.2.4. Variația proprietăților sticlei cu temperatura

Așa cum s-a arătat, proprietățile sticlei variază în mod continuu cu temperatura. Într-un anumit domeniu de temperatură — numit domeniu de transformare — această variație are un caracter mai pronunțat, mai brusc.

Odată cu scăderea temperaturii au loc schimbări în aranjamentul moleculelor, sau al unităților structurale mai mari („unități cinetice"), ceea ce duce la schimbarea structurii lichidului și implicit la schimbarea proprietăților.

Curbele care ilustrează dependența proprietate — temperatură au, în cazul sticlelor, o formă ca cea din fig. III.9.

În funcție de modul mai lent sau mai puțin pronunțat în care variază proprietatea la trecerea din solid în lichid, pe curba din fig. III.9 se pot delimita distinct trei zone : prima zonă situată deasupra T_f, a doua între T_e și T_f și a treia sub T_e.

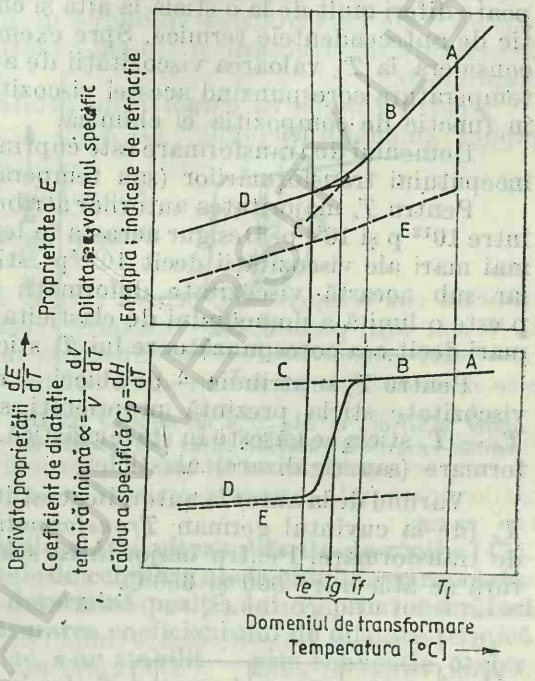
T_L este temperatura lichidului deasupra căreia nu mai are loc nici o cristalizare, respectiv temperatura de topire a substanței cristaline ($\eta \approx \approx 10^2$p). Deasupra lui T_L (porțiunea notată cu A) se găsește topitură.

În prima zonă se observă o variație foarte lentă a proprietăților cu temperatura care este redată printr-o linie dreaptă. Datorită faptului că în această zonă viscozitatea este încă destul de mică, mobilitatea moleculelor este suficient de mare, pentru a permite stabilirea unui echilibru structural, la scăderea temperaturii. De aceea, deasupra T_f structura sticlei este întotdeauna la echilibru, timpul de relaxare fiind scurt. Timpul de relaxare se mai definește ca timpul necesar ca sticla să atingă structura de echilibru, corespunzătoare unei temperaturi date.

În domeniul de temperatură cuprins între T_g și T_L (notat cu B în diagramă) sticla se consideră un lichid subrăcit. Tranziția de la starea de lichid la cea de lichid subrăcit este practic greu de observat, în timp ce trecerea de la starea de lichid la cea de corp cristalizat presupune trans-

formări atît de mari, încît observarea ei nu întîmpină dificultăţi. Sub T_g se instalează starea de sticlă.

În zona doua, corespunzînd domeniului de transformare al sticlei (între T_c şi T_f), variaţia proprietăţii este intensă la scăderea temperaturii. Fiecărei temperaturi din această zonă îi corespunde o structură de echilibru, la care valoarea proprietăţilor fizice ale sticlei nu se mai modifică



III.9. Variaţia curbei proprietate—temperatură a sticlelor în domeniul de transformare : A = topitură ; B = topitură subrăcită ; C = curba de echilibru pentru topitura subrăcită ; D = sticlă ; E = cristal. T_g = temperatura de transformare ; T_L = temperatura liquidus ; T_c şi T_f = limita inferioară, respectiv superioară a domeniului de transformare.

în timp, dacă temperatura rămîne constantă. Această structură de echilibru însă nu se realizează decît dacă viteza de răcire este suficient de mică, pentru a permite atingerea timpului de relaxare corespunzător. Datorită scăderii temperaturii şi creşterii rapide a viscozităţii, timpul de relaxare al structurii creşte mult şi astfel stabilirea echilibrului (structural) rămîne în urma temperaturii. Aceasta înseamnă că la răcirea unei sticle, pentru o temperatură dată, se realizează un echilibru structural care nu corespunde temperaturii date, ci corespunde unei temperaturi mai înalte.

Trecerea de la structura de neechilibru la structura de echilibru, corespunzătoare unei temperaturi date, se defineşte ca stabilizare. Prin stabilizare se înţelege ansamblul proceselor de relaxare şi de reorientare a elementelor cinetice (mobile) din structura sticlei, în urma cărora se realizează o structură mai stabilă. Cu cît temperatura este mai joasă, cu atît viscozitatea este mai mare şi timpul de relaxare mai lung. Astfel la T_g (viscozitatea este de aproximativ 10^{13} p) timpul de relaxare este — practic — de cîteva minute, iar pentru o viscozitate de 10^{25} p, timpul de relaxare (sau de stabilizare) este de 10^6 ani. În general, se poate considera că limita la care se mai poate realiza stabilizarea corespunde temperaturii pentru care viscozitatea sticlei este de 10^{17}p. Pentru viscozităţi mai mari (porţiunea notată D din fig. III.9) timpul de relaxare creşte enorm de mult şi

schimbările structurale sînt foarte mici. Spre exemplu, pentru o viscozitate de 10^{19}p măsurarea variației de 1 % a unei mărimi ar reclama o durată a exprimentului de cca 300 de ani [41].

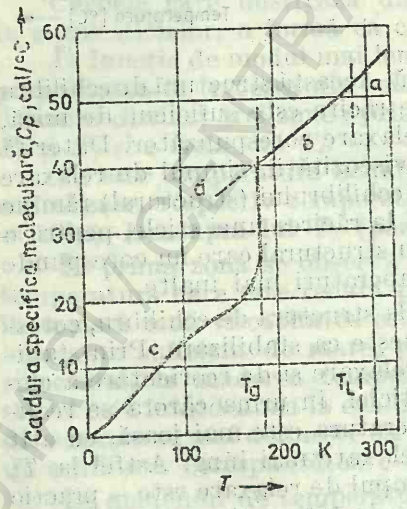
Maniera aceasta de a asocia unor puncte caracteristice ale procesului solidificării (de ex. T_L, T_g, T_f etc.) valoarea viscozității și nu a temperaturii este legată de faptul că valoarea viscozității la punctele caracteristice este apropiată pentru sticlele obișnuite, în schimb valoarea temperaturii poate diferi mult de la o sticlă la alta și chiar pentru aceeași sticlă în funcție de antecendentele termice. Spre exemplu, pentru sticlele obișnuite se consideră la T_L valoarea viscozității de aproximativ 10^2 poise, în timp ce temperatura corespunzînd acestei viscozități variază de la o sticlă la alta, în funcție de compoziția ei chimică.

Domeniul de transformare este cuprins între T_e, care este temperatura începutului transformărilor (sau temperatura de vitrifiere), și T_f.

Pentru T_e majoritatea autorilor atribuie valori ale viscozității cuprinse între 10^{13} p și 10^{14} p. Desigur aceasta în legătură cu faptul că pentru valori mai mari ale viscozității decît $10^{13,5}$p sticla prezintă deformații elastice, iar sub această viscozitate deformații plastice. Viscozitatea de $10^{13,5}$ p este o limită a domeniului de elasticitate al sticlei. La viscozități mai mari decît cea corespunzătoare lui T_e sticla este solidă și fragilă.

Pentru T_f se atribuie — de obicei — o viscozitate de 10^9 p. Sub această viscozitate sticla prezintă proprietăți specifice fluidelor. În intervalul $T_e - T_f$ sticla se găsește în stare plastică. Acesta este domeniul de transformare (sau rigidizare) al sticlei.

Variind de la autor la autor, în acest interval se alege un punct denumit T_g (de la cuvîntul german *Transformationgebiet*), care este temperatura de transformare. Pentru majoritatea sticlelor obișnuite această temperatură se află între 500 și 650°C.

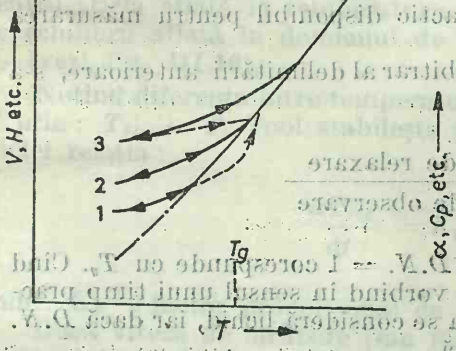


III.10. Valorile căldurii specifice moleculare (c_p) a glicerinei în stare de lichid, sticlă și cristalină; a=lichid; b=lichid subrăcit; c=sticlă; d=forma posibilă a curbei de echilibru pentru lichidul subrăcit.

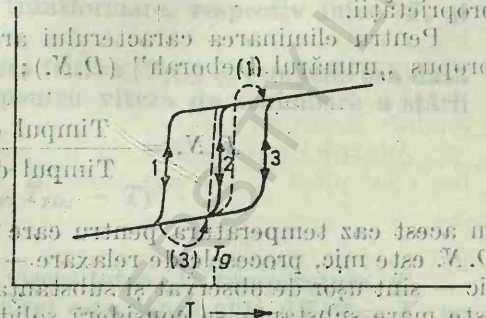
Poziția lui T_g este situată în unele lucrări chiar la începutul domeniului de transformare, în locul corespunzător lui T_e din fig. III.9. Acest caz se întîlnește și în situația cînd variația proprietății cu temperatura este mai pronunțată, așa cum se observă în fig. III.10 [46]. În alte lucrări este

situat între T_c și T_f (fiind considerată temperatura medie a acestui interval), ca în fig. III.9, respectiv la intretăierea dintre prelungirea dreptelor ce ilustrează variația unei proprietăți în domeniul de trecere lichid — solid. Poziția lui T_g variază pentru aceeași sticlă în funcție de viteza de încălzire, respectiv răcire.

T_g este o constantă dependentă de proces a cărei mărime poate crește cu 20—30 % la viteze mai mari de răcire. În fig. III.11 și III.12 este pre-

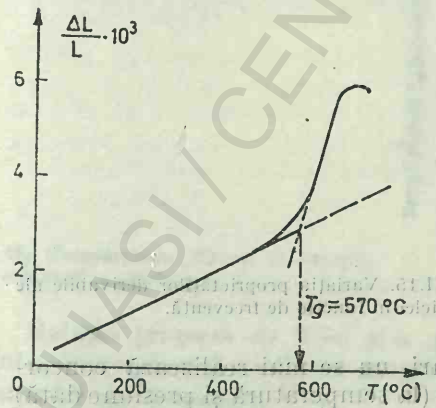


III.11. Variația volumului (V), entalpiei (H) etc. a unei sticle, în funcție de viteza de răcire: 1 = răcire înceată; 2 = răcire normală; 3 = răcire rapidă.

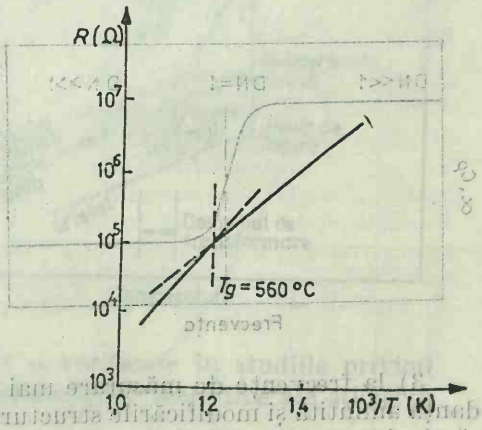


III.12. Variația lui α, C_p etc. în funcție de viteza de răcire: 1 = răcire înceată; 2 = răcire normală; 3 = răcire rapidă.

zentată variația lui T_g în condițiile a trei viteze diferite de răcire [47]. Liniile întrerupte reprezintă curbele de echilibru ale lichidului, extrapolate. Din acest motiv, atunci cînd se determină poziția lui T_g prin măsurători experimentale, respectiv prin măsurarea coeficientului de dilatare termică liniară α, sau a rezistenței electrice, s-au stabilit — prin convenție — condițiile de elaborare ale probelor și cele în care trebuie să se facă măsurarea acestor două proprietăți (fig. III.13 și III.14). Spre exemplu, pentru



III.13. Exemplu pentru determinarea temperaturii (T_g), după metoda dilatometrică: l = lungimea inițială; Δl = alungirea corpului.



III.14. Exemplu pentru determinarea temperaturii de transformare (T_g) prin metoda rezistenței electrice (R).

măsurarea rezistenței electrice, viteza de răcire a sticlei elaborate trebuie să fie de 1°C/minut, iar viteza de încălzire, la măsurarea rezistenței, este de 5°/minut [42].

T_g reprezintă un punct de demarcație între starea plastică (peste T_g) și starea de sticlă întărită, care se instalează sub T_g. Deoarece este greu de stabilit această frontieră, se obișnuiește a se considera — în mod arbitrar — că un material amorf, avînd viscozitatea mai mare decît $10^{13,5}$ p este sticlă și la o viscozitate mai mică drept lichid vîscos. Pentru valori mai mari ale viscozității se stabilește un decalaj foarte mare între timpul de relaxare al structurii și timpul practic disponibil pentru măsurarea proprietății.

Pentru eliminarea caracterului arbitrar al delimitării anterioare, s-a propus „numărul Deborah" ($D.N.$);

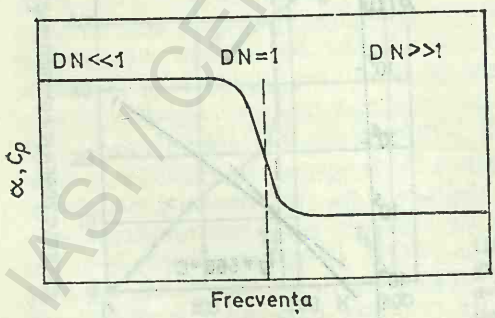
$$D.N. = \frac{\text{Timpul de relaxare}}{\text{Timpul de observare}}$$

În acest caz temperatura pentru care $D.N. = 1$ corespunde cu T_g. Cînd $D.N.$ este mic, procesele de relaxare — vorbind în sensul unui timp practic — sînt ușor de observat și substanța se consideră lichid, iar dacă $D.N.$ este mare substanța se consideră solidă.

Astfel, se poate concepe o modalitate de apreciere a lui T_g, urmărind sistemul în dependență de timpul de observație, respectiv de frecvența cu care se repetă anumite condiții termodinamice ce influențează modificările structurale (mișcarea unităților cinetice). În acest sens se pot reține trei cazuri:

1) la frecvențe de măsurare joase, sistemul se comportă ca un lichid, respectiv modificările echilibrului structural, la presiune și temperatură dată, sînt în concordanță cu modificările ciclice ale influenței externe;

2) frecvența (ν) pentru care timpul de relaxare corespunde cu perioada ciclului, respectiv cînd $\tau = 1/\nu$ reprezintă limita pentru care se poate realiza concordanța enunțată în cazul anterior. Sistemul se găsește la limita dintre lichid și substanța solidă;



III.15. Variația proprietăților derivabile ale sticlei în funcție de frecvență.

3) la frecvențe de măsurare mai mari, nu se mai realizează concordanța amintită și modificările structurale (la temperatură și presiune dată) rămîn în urma modificărilor influenței externe. În acest caz sistemul se comportă ca o substanță solidă.

Situațiile descrise anterior sînt prezentate în fig. III.15.

Poziția lui T_g pe curba din fig. III.15 corespunde punctului de inflexiune al curbei, respectiv frecvenței pentru care $D.N. = 1$.

Așa cum s-a arătat, la răcirea rapidă a unei sticle, echilibrul structural rămîne — pentru temperaturi situate sub T_f — în urma temperaturii și echilibrul structural care se realizează la temperatura dată corespunde de fapt unei temperaturi (de echilibru) mai ridicate denumită de Tool „temperatură fictivă" [43, 45]. După Tool, fiecare stare de neechilibru este o stare de echilibru corespunzînd unei alte temperaturi. De exemplu, pentru sticla aflată la temperatura camerei, corespunde o temperatură de echilibru aflată în domeniul de transformare, respectiv între T_c și T_f (vezi fig. III.16).

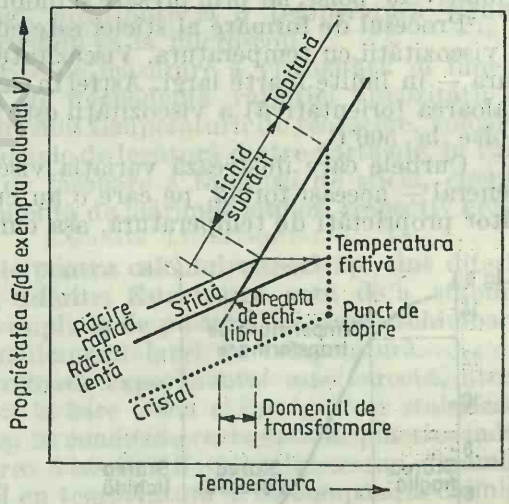
Notînd diferența între temperatura fictivă ($T_{fic.}$) și temperatura dată T prin: $T_{fic.} - T$, Tool stabilește pentru viteza de schimbare a stării sticlei relația:

$$\frac{dT_{fic.}}{dt} = K_T(T_{fic.} - T)$$

unde: K_T = factor proporțional cu viscozitatea, la temperatura T.

Dacă viteza de încălzire (sau răcire) este constantă, $dT/dt = K$, se poate realiza schimbarea de variabilă

$$\frac{dT_{fic.}}{dT} = \frac{K_T}{K}(T_{fic.} - T)$$



III.16. Temperatura fictivă și dreapta de echilibru a sticlelor.

Relația propusă de Tool și-a găsit o verificare în studiile privind relația între efectul încălzirii asupra deformărilor inelastice ale sticlei în domeniul de recoacere.

În fig. III.16 este prezentată modalitatea de stabilire a temperaturilor fictive pe baza curbei proprietate — temperatură, pentru două sticle răcite în condițiile a două viteze diferite [12]. După cum se observă, tem-

peratura fictivă rezultă din intersecția dreptei topiturii subrăcite cu dreapta stării vitroase solide.

Pe baza celor anterior enunțate, se poate trage concluzia că evoluția structurii sticlei în timpul răcirii, pornind de la topitură și pînă la sticla propriu-zisă, solidă și casantă, poate avea loc pe o multitudine de căi. Eventualitatea evoluției pe o cale, sau pe alta, depinde de ansamblul condițiilor experimentale. Orice modificare cît de mică a unor parametri experimentali atrage modificarea structurii și în final, modificarea proprietăților sticlei. Structura sticlei conservă efectul oricărei acțiuni exercitate asupra sa. De aici derivă aserțiunea frecvent întîlnită, conform căreia nu se pot obține două sticle care să fie la fel. Desigur, această afirmație trebuie considerată mai ales sub aspect teoretic și mai puțin din punct de vedere practic. Aceasta, deoarece apariția unor diferențe structurale mici nu afectează — în cazul sticlelor obișnuite — utilizarea sticlelor: într-un anumit domeniu.

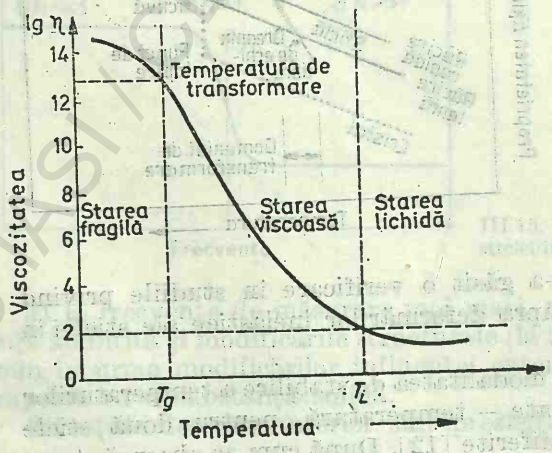
Această mare plasticitate a structurii sticlei, i-a conferit calitatea de material ideal în diferite domenii practice.

III.2.4.1. Variația viscozității cu temperatura

Așa cum s-a arătat în III.2.4 pentru delimitarea fazelor care intervin în procesul de răcire al unei topituri, sau în cel de încălzire al unei sticle, se apelează mai ales la valorile viscozității. Viscozitatea are importanță și sub aspect tehnologic, deoarece prelucrarea topiturii și diferitele tratamente ale sticlei se realizează la anumite viscozități. Astfel fasonarea topiturii prin suflare, tragere sau laminare se face la o viscozitate de aproximativ 10^3 poise, iar prin presare și îndoire la aproximativ $4 \cdot 10^8$ poise etc.

Procesul de formare al sticlei este condiționat de o anumită evoluție a viscozității cu temperatura. Viscozitatea sticlelor variază — cu temperatura — în limite foarte largi. Astfel în cazul sticlelor silicatice obișnuite, valoarea (orientativă) a viscozității este de 10^2 poise la 1400°C și de 10^{13} poise la 500°C.

Curbele care ilustrează variația viscozității cu temperatura au — în general — aceeași formă, pe care o au curbele care reflectă dependența altor proprietăți de temperatură, așa cum se observă în fig. III.17.

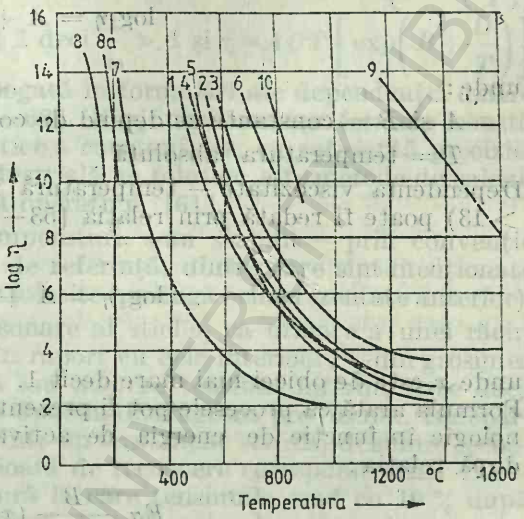


III.17. Variația viscozității cu temperatura la sticle. T_L = temperatura lichidus.

În fig. III.18 sînt prezentate curbele viscozitate — temperatură pentru mai multe tipuri de sticle [48].

Determinarea experimentală a viscozității reclamă metodici diferite, în funcție de intervalul de viscozitate. Astfel în intervalul $1 < \log \eta < 7$ se face cu viscozimetrul de rotație [49].

În intervalul $7 < \log < \eta < 12$ valoarea viscozității se determină din alungirea unei fibre de sticlă, sub acțiunea unei sarcini cu o greutate



III.18. Variația viscozității cu temperatura pentru sticle de diferite tipuri și compoziții (în % greutate): 1 = sticlă de plumb; 2=sticlă obișnuită; 3 = sticlă borosilicatică; 4 = 79,0% SiO_2, 18,3% Na_2O; 5 = 69,7% SiO_2, 21,0% Na_2O, 91,% CaO; 6 = 69,8% SiO_2, 4,5% BaO, 8,3% CaO, 5,3% Al_2O_3, restul Na_2O, K_2O, MgO, Fe_2O_3; 7 = sticlă de B_2O_3; 8= = 63,7% BeF_2, 8,2% AlF_3, 28,1% KF; 8a = 44% BeF_2, 31,8% AlF_3, 23,8% NaF; 9 = sticlă de cuarț; 10 = sticlă „tare".

constantă. Această metodă se aplică și în intervalul $12 < \log \eta < 16$, folosindu-se însă fibre mai lungi, menținute la o temperatură riguros constantă, alungirea fibrei urmărindu-se la microscop.

Folosirea unor tehnici diferite de măsurare a viscozității în funcție de temperatură trebuie legată de dependența variației viscozității de mecanisme diferite. Astfel în domeniul temperaturii de recoacere, valoarea viscozității este dependentă de forțele de legătură dintre particule, în timp ce în domeniul temperaturilor de fasonare a topiturii de sticlă, energia de activare a curgerii este dependentă de mărimea ionilor, respectiv crește cu mărimea acestora.

Din același motiv, formulele pentru calculul viscozității sînt diferite pentru domenii de temperaturi diferite. Este foarte greu de a stabili o formulă, care să țină seama de implicațiile pe care le crează schimbarea structurii asupra viscozității în domenii largi de temperatură.

Valoarea viscozității determinată experimental este corectă, atunci cînd se referă la o temperatură la care sticla a fost perfect stabilizată, adică a ajuns la echilibru. Totuși în condițiile reclamate de practica industrială este necesară determinarea viscozității instantanee sau dinamice, a cărei valoare se schimbă rapid cu temperatura și cu compoziția chimică. Astfel pentru silicatul de sodiu [52]:

$$\text{la } 1200°C: \frac{d\eta}{dT} = 2 \text{ poise/°C}$$

$$\text{la } 600°C: \frac{d\eta}{dT} = 10^2 \text{ poise/°C}$$

Timpul necesar atingerii valorii de echilibru a viscozității depinde de compoziția chimică a sticlei și de temperatura respectivă [50 — 51].

Pentru evoluția viscozității în funcție de temperatură s-au formulat o serie de formule.

Astfel pentru temperaturi peste 1200°C și într-un interval limitat de temperatură, valoarea viscozității pentru sticlele silicatice obișnuite se poate calcula cu relația:

$$\log \eta = A + \frac{B}{T}$$

unde:

A și B = constante ce depind de compoziția chimică a sticlei

T = temperatura absolută

Dependența viscozitate — temperatură într-un domeniu larg ($2 > \log \eta > 13$) poate fi redată prin relația [53—55]:

$$\log \eta = A + \frac{B}{T^x}$$

unde x este de obicei mai mare decît 1.

Formula arată că procesele pot fi prezentate din punct de vedere fenomenologic în funcție de energia de activare, care scade cu temperatura, după relația:

$$E \alpha \frac{B}{T^{(x-1)}} \quad (x > 1)$$

O altă relație de calcul a fost propusă de Douglas [56]:

$$\eta = \frac{AT}{\omega}\left[\exp\left(\frac{B}{T}\right)\right]$$

unde:

A și B = constante

T = temperatura absolută

ω = fracțiunea din numărul total de atomi avînd posibilitatea să ocupe poziții diferite echivalente.

Sub acțiunea încălzirii, unii atomi dintr-o rețea, la un moment dat, dobîndesc suficientă energie pentru a învinge bariera de potențial și a trece într-o poziție vecină. Acest moment corespunde începutului curgerii viscoase, respectiv transformării solidului în lichid. În relația lui Douglas ω reprezintă fracțiuni din acești atomi, care s-au mișcat deja în poziții învecinate, pentru o temperatură dată.

Variația fracțiunii ω cu temperatura este dată de relația:

$$\frac{1}{\omega} = 1 + C\left[\exp\left(\frac{D}{T}\right)\right],$$

unde:

C și D = constante

Combinînd cele două relații anterioare se ajunge la:

$$\eta = AT\left[\exp\left(\frac{B}{T}\right)\right]\left(1 + C\left[\exp\left(\frac{D}{T}\right)\right]\right)$$

Pentru temperaturi ridicate $\omega \approx 1$ deci $\frac{1}{\omega} \approx 1$ și $\eta = AT\left[\exp\left(\frac{B}{T}\right)\right]$ iar pentru temperaturi joase $\omega \ll 1$ deci $\frac{1}{\omega} \gg 1$ și $\eta = ACT\left[\exp\left(B + \frac{D}{T}\right)\right]$

Literatura de specialitate este bogată în formulări ale dependenței dintre viscozitate și temperatură [57—60]. Neajunsul acestor formule constă în dificultatea determinării practice a constantelor, cu suficientă precizie. Din acest motiv în practica industrială se folosesc alte metode de calcul, mai puțin exacte, dar mult mai operative [61].

În legătură cu anumite temperaturi, s-au stabilit — prin convenție — viscozități caracteristice sau de referință, dintre care sînt menționate — în continuare — cele mai ades folosite (pe lîngă cele prezentate anterior).

În timpul procesului de fasonare al sticlei, ca urmare a unei răciri inegale a straturilor exterioare în raport cu cele interioare — din grosimea peretelui produsului — în sticlă iau naștere tensiuni interne, care dacă depășesc o anumită mărime, pot duce la distrugerea produsului. Îndepărtarea acestor tensiuni se face printr-un tratament termic, denumit recoacerea sticlei. Temperatura inferioară de recoacere corespunde unei viscozități de $10^{14,5}$ poise (temperatură la care tensiunile scad cu 10% după 15 ore), iar temperatura superioară de recoacere, la care — în anumite condiții — tensiunile interne din sticlă scad mult după 15 minute, corespunde unei viscozități de 10^{13} poise [28]. Intervalul de temperatură corespunzător este cuprins — aproximativ — între 450 și 500°C, pentru sticlele obișnuite.

În procesul de prelucrare al sticlei este important ca sticla să fie „lungă", adică să se întărească în timp lung, spre deosebire de sticla „scurtă" care se întărește rapid cu scăderea temperaturii. În mod obișnuit „intervalul de prelucrare al sticlei" se consideră — pentru sticlele comune — situat între temperaturile pentru care viscozitatea variază de la 10^4 la $4 \cdot 10^8$ poise.

Temperatura începutului de deformare al sticlei sub sarcină proprie corespunde unei viscozități de $4{,}5 \cdot 10^7$ poise (aproximativ între 700 și 800°C pentru sticlele silicatice obișnuite).

Temperatura de sinterizare (la care pulberea de sticlă începe să se sudeze devenind o bucată de sticlă compactă) corespunde unei viscozități de 10^6 poise.

Procesul de afinare al sticlei, respectiv de îndepărtare al bulelor de gaze din topitură, se realizează intens cînd viscozitatea este de cca 10^2 poise (aproximativ 1200 — 1400°C pentru sticlele silicatice obișnuite).

Valorile caracteristice ale viscozității sînt numai atunci reproductibile și în același timp independente de tehnica de măsurare, dacă se referă la viscozitatea de echilibru (pentru o temperatură dată) respectiv la o sticlă stabilizată structural.

Variația viscozității cu temperatura este un proces reversibil în cazul sticlelor.

III 3. Aptitudinea substanțelor de a forma sticlă și natura legăturilor chimice în sticle

Pentru a explica aptitudinea de a forma sticlă, sau aptitudinea de vitrifiere a substanțelor, s-au enunțat un număr mare de criterii. Dintre acestea unele au în vedere parametrii de ordin geometric (mărimea și aranjamentul atomilor), altele parametrii termodinamici (căldura specifică, căldura și entropia de fuziune), altele natura legăturii chimice din sticle etc. Dintre aceste criterii, fiecare a reprezentat — la data enunțării lui — o contribuție la înțelegerea stării vitroase în ansamblu, chiar dacă cu trecerea timpului aportul respectiv s-a dovedit minor. Totodată s-a desprins concluzia că este foarte dificil a explica această aptitudine, apelind la un singur parametru. Într-adevăr, este greu a stabili trăsătura comună unor substanțe variate ca : halogenuri, oxizi, carbonați, alcooli, toluen, esteri, zaharuri etc. de a forma sticlă.

Din punct de vedere al dificultăților de ordin practic, este important de a preciza dacă se pune problema obținerii unei cantități mari de topitură care prin răcire să formeze sticlă, sau numai a unei mici cantități de topitură care prin răcire să dea sticlă. Desigur, în cel de al doilea caz viteza de răcire este mult mai mare decît în primul caz. Există un număr mare de substanțe care, în cantitate mică, pot fi aduse sub formă de sticlă printr-o răcire rapidă. În schimb, numărul sistemelor care pot forma sticle este mult mai mic atunci cînd ne referim la producție la scară industrială. În general, viteza de răcire depinde de mai mulți factori, dintre care cantitatea și forma probei (epruvetei) au un rol important. Din acest motiv, viteza de răcire nu poate fi pe deplin controlată niciodată.

În principiu, se poate considera că orice substanță poate fi adusă în stare de sticlă (cu excepția heliului) dacă se realizează o viteză de răcire suficient de mare a topiturii ei. Totuși numărul substanțelor care se pot obține — practic — sub formă de sticlă este încă destul de mic. An de an, însă, inventarul existent se îmbogățește cu noi substanțe vitrifiabile. Este de așteptat, ca pe măsură ce tehnica va reuși să asigure condiții mai perfecționate în ce privește realizarea unor viteze mai mari de răcire, numărul substanțelor vitrifiabile să ajungă mult mai mare.

Pentru prima oară Tammann stabilește că, în absența unor germeni de cristalizare, o topitură se poate răci fără declanșarea cristalizării, dacă bariera de energie a procesului de nucleație este mare față de valoarea kT. Deoarece această condiție este îndeplinită de substanțele care se topesc la temperaturi joase, rezultă că acestea — spre deosebire de cele care se topesc la temperaturi foarte înalte — pot fi aduse mai ales în stare de sticlă. Aceasta explică faptul pentru care substanțe ca nitrurile sau carburile nu au capacitatea de a forma sticle. Avînd temperaturi de topire ridicate, kT a fazei lichide este și ea ridicată, astfel că sistemul nu poate învinge energia de activare ridicată a nucleației. Într-adevăr formarea sticlei la temperaturi de peste 1500°C este un fenomen rar, în schimb este destul de frecvent sub această temperatură. Un număr destul de mare de substanțe organice pot fi aduse sub formă de sticlă la temperaturi sub 200°C. Tot la temperaturi joase pot fi obținute sticlele pe bază de sulfuri, sau pe bază de amestecuri de nitrați cu săruri hidratate, hidroxizi etc.

Se poate considera că probabilitatea nucleației în topitura în curs de răcire este cu atît mai mică și deci probabilitatea de formare a sticlei este

cu atît mai mare, cu cît este mai rapidă răcirea, mai mare energia de activare a nucleației și mai scăzută temperatura lichidus.

Totodată pe baza unor rezultate experimentale s-a arătat dependența care există între temperatura de vaporizare (T_{vp}), temperatura de fuziune (T_t) și tendința de formare a sticlei care crește cu creșterea raportului T_{vp}/T_t și este pronunțată cînd valoarea raportului este egală sau mai mare decît 2.

Din punct de vedere practic, o substanță poate fi adusă în stare vitroasă, cînd viteza de răcire, respectiv transferul de căldură, se face cu o viteză mai mare decît viteza de formare a germenilor de cristalizare și cînd viteza de difuziune este prea mică, împiedicînd formarea germenilor de cristalizare și creșterea lor în continuare.

Dintre criteriile și concepțiile care au stat la baza încercărilor de a explica aptitudinea de a forma sticlă s-au impus mai ales următoarele.

III.3.1. Concepția cristalochimică

Bazat pe considerații de ordin cristalochimic, V. M. Goldschmidt emite — în 1927 — criteriul conform căruia compușii de formulă AX_2, unde X este anionul, la care raportul între raza cationului și raza anionului este de aproximativ 0,3 se pot solidifica pe cale vitroasă. Spre exemplu, în cazul SiO_2, acest raport este 0,39 : 1,32 = 0,29; în cazul GeO_2 este 0,44 : 1,32 = 0,33 iar în cazul BeF_2 este 0,34 : 1,33 = 0,26. Acești compuși pot transmite aptitudinea lor de a forma sticle unor topituri de compoziție mai complexă.

După V. M. Goldschmidt cationii formatori de sticlă au sarcină și dimensiune mică, iar anionii au atît sarcină cît și dimensiuni mari.

Totodată V. M. Goldschmidt ajunge să stabilească o dependență între valoarea raportului R_c/R_a și numărul de anioni cu care se înconjură un cation. Astfel se observă că cu cît valoarea acestui raport este mai mare, cu atît și cifra de coordinație a cationului față de oxigen este mai mare. Pentru o valoare a raportului egală cu 0,3 este prevăzut un număr de patru anioni, care sînt dispuși într-un aranjament tetraedric în jurul cationului. Coordonarea tetraedrică a cationilor este favorizată pentru valori ale raportului R_c/R_a cuprinse între limitele 0,2 și 0,4. Cationii formatori de sticlă au de regulă cifra de coordinație cu oxigenul mică, trei sau patru. În urma legării tetraedrilor între ei prin intermediul punților de oxigen, se formează rețeaua vitroasă.

V. M. Goldschmidt mai consideră că pentru formarea sticlei este necesară și o a doua condiție și anume o slabă polarizabilitate a anionilor. Astfel el arată că în cazul compușilor de formulă AX_2 (X = anion), respectiv cînd raportul cation/anion este 1/2 anionii formatori de rețea sînt mai ales O^{2-} și F^-. Aptitudinea mai slabă de a forma sticle a clorurilor și sulfurilor este explicată astfel prin polarizabilitatea mai mare a ionilor de Cl^- și S^{2-}.

Pornind de la considerațiile formulate de V. M. Goldschmidt, W. A. Zachariasen — în 1932 — stabilește criteriile sau regulile care stau la baza aptitudinii unor oxizi de formulă A_mO_n de a forma sticle [62]:

1) Fiecare ion de oxigen este legat de cel mult doi cationi A din rețea.

2) Numărul de coordinație al cationului A cu oxigenul trebuie să fie cît mai mic (2—6). Acest criteriu este îndeplinit de ionii cu rază mică și nu este îndeplinit de cationii cu rază mare.

3) Pentru a forma o rețea tridimensională poliedrii de oxigen trebuie să aibă minim trei colțuri comune cu poliedrii învecinați.

4) Legarea poliedrilor învecinați se realizează prin colțuri și nu prin muchii sau fețe.

Se consideră oxid vitrifiant (care formează sticlă) acel oxid care după topire, în absența altor oxizi, prin răcire se solidifică formînd o sticlă. În general, acești oxizi păstrează această proprietate și cînd le sînt asociați alți oxizi metalici nevitrifianți.

Condițiile impuse de regulile lui Zachariasen sînt îndeplinite de ioni ca:

$$Si^{4+};\ Ge^{4+};\ B^{3+};\ P^{5+};\ As^{3+};\ V^{5+}$$

Acești ioni au fost numiți ioni formatori de rețea, spre deosebire de cei modificatori de rețea care — după Zachariasen — se găsesc în golurile rețelei dezordonate alcătuită de ionii formatori de rețea.

Oxizii acestor cationi (SiO_2, GeO_2, P_2O_5, A_2O_5) formează structuri reticulare prin înlănțuirea unor tetraedri de SiO_4, GeO_4, PO_4, AsO_4 pe care îi găsim atît în oxidul cristalizat, cît și în cel obținut sub formă vitroasă. Oxizii de tipul AO_2 și A_2O_5 au capacitatea de a forma sticle, atunci cînd ionii de oxigen formează tetraedri. Înlănțuirea acestor tetraedri este ordonată în oxidul cristalizat, în timp ce în oxidul vitros legarea tetraedrilor se face în mod dezordonat.

Structura sticlei de B_2O_3 este alcătuită din triunghiuri de BO_3, iar prin adăugare de oxizi alcalini (pînă la un anmit conținut) se formează grupări tetraedrice de BO_4.

Oxizii de tipul AO, A_2O, AO_7, A_2O_2 și AO_4 nu pot forma — după Zachariasen — sticle.

Oxizii de tipul A_2O_3 au capacitatea de a forma sticle, dar numai cînd ionii de oxigen formează tetraedri.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
	1							2		
5) B^{3+}	3	4	5	6	7	8	9	10		
4) Si^{4+}	11	12	13	14	15	16	17	18		
15) $P^{3+}P^{5+}$	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
23) V^{5+}	29	30	31	32	33	34	35	36		
32) Ge^{4+}	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46
33) $As^{3+}As^{5+}$	47	48	49	50	51	52	53	54		
41) Nb^{5+}	55	56	57	58	59	60	75	76	77	78
51) $Sb^{3+}Sb^{5+}$	79	80	81	82	83	84	85	86		
73) Ta^{5+}	87	88	89	90	91	92				

a b

III.19. Poziția ionilor formatori de sticlă în Sistemul Periodic, după Zachariasen: *a*=simbolul; *b*=poziția în Sistemul Periodic.

În cazul oxizilor As_2O_3 și Sb_2O_3 sub formă cristalină, fiecare ion de As^{3+} sau Sb^{3+} este înconjurat de șase ioni de oxigen, dintre care trei sînt mai apropiați, acest aranjament fiind posibil și în cazul P_2O_3.

Poziția ionilor formatori de sticlă în Sistemul Periodic — după Zachariasen — este prezentată în fig. III.19. Ta_2O_5 și V_2O_5 formează sticle, dar în combinație cu alți oxizi [63—64].

Capacitatea unor oxizi ca TeO_2, Bi_2O_3, MoO_3 și WO_3 de a forma sticle, dar în combinație cu alți oxizi [63, 65—68]. a fost explicată — mai tîrziu — pe baza criteriilor lui Winter.

Al_2O_3 nu poate forma singur sticlă, dar în combinație cu CaO, poate forma sticle de aluminat de calciu de co poziția $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ sau conform altor determinări $12CaO \cdot 7Al_2O_3$. O particularitate interesantă a sticlei de aluminat o constituie faptul că are indice de refracție și densitate mai mare decît aluminatul cristalizat de aceeași compoziție.

Regulile enunțate de Zachariasen au suferit o serie de critici în succesiunea timpului. Astfel s-au realizat (de către Stevels) sticle la care legarea poliedrilor de oxigen se face numai printr-un vîrf, sau chiar deloc, fiind astfel exclusă posibilitatea formării unor rețele tridimensionale. Totodată s-a constatat că poziția ionilor în structura sticlei nu este atît de rigidă, ca în prevederile lui Zachariasen. Astfel unii ioni au capacitatea de a apărea atît în poziția de formatori de rețea, cît și de modificatori de rețea. Chiar ionul Si^{4+} care este un ion formator de rețea tipic, în anumite sticle poate apărea în poziție de modificator de rețea.

III.3.2. Criteriul defectelor structurale

După Garino-Canina [69] oxizii formatori de sticle prezintă particularitatea că au raze ionice mici și sarcini mari și că au lacune în structura lor, respectiv au structura deschisă. De asemenea acești oxizi prezintă fenomenul topirii vîscoase, pe care Garino-Canina îl explică prin solubilizarea acestor defecte una în alta. Faptul că studiul cu ajutorul razelor X nu a pus în evidență nici măcar existența unei microstructuri este explicat de acest ajutor prin faptul că rețeaua vitroasă este puternic deformată de acțiunea coulombiană dintre defectele rețelei (defecte cationice de tip Frenkel). Existența unei microstructuri în sticlă a putut fi pusă în evidență abia în ultima vreme prin perfecționarea tehnicii de investigație.

După Garino-Canina posibilitatea de dezordine — într-un volum dat — depinde de raportul între volumul vidului total (V_v) și volumele anionice (V_A) și cationice totale (V_C), respectiv de rapoartele:

$$\frac{V_v}{V_C} \text{ și } \frac{V_v}{V_A}$$

știind că într-o unitate de volum:

$$V_v + V_A + V_C = 1$$

În tabelul III.1 este dată valoarea raportului $\frac{V_v}{V_C}$ pentru o serie de oxizi.

Pe baza valorii acestui raport, oxizii din tabelul III.1 pot fi împărțiți în patru grupe.

Grupa 1

Cuprinde oxizii care au valoarea raportului V_v/V_C de ordinul 10 sau 10^2 și care au sarcină mare ($Z \geqslant 3$). Din această grupă fac parte oxizii formatori de sticlă:

SiO_2; GeO_2; B_2O_3; și P_2O_5.

Tabelul III.1.

Valoarea raportului V_v/V_C în cazul unor oxizi

Oxidul	Li_2O	Na_2O	K_2O	Rb_2O	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO	ZnO	CdO	$B_2O_3^*$	Al_2O_3	Ga_2O_3	In_2O_3
$R(10^{-8}cm)$	0,6	0,95	1,33	1,48	0,31	0,65	0,99	1,13	1,35	0,74	0,97	0,2	0,5	0,62	0,81
Z	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	3	3	3	3
V_v/V_C	6,3	3,7	1,9	1,7	17,9	5,3	3	3,2	2,2	6,8	4,1	455	7,8	8,2	5,7

SiO_2	GeO_2	SnO_2	PbO_2	TiO_2	ZrO_2	P_2O_5	As_2O_5	Sb_2O_5	BiO_5	V_2O_5	Nb_2O_5	MoO_3	WO_3
0,41	0,53	0,71	0,84	0,68	0,80	0,34	0,47	0,62	0,74	0,59	0,70	0,62	0,66
4	4	4	4	4	4	5	5	5	5	5	5	6	4
69,7	21,9	8,1	6,9	7,9	5,7	125,8	40,9	41,8	30,3	18,0	13,5	18,0	4,7

Z = Sarcina cationului
R = Raza ionică după Pauling
* = Pentru B_2O_3 calculul s-a făcut folosind valoarea densității fazei vitroase.

care au valoarea raportului V_e/V_c.

69,7 ; 21,9 ; 455 ; 125,8.

Grupa a 2-a

Cuprinde oxizii care au valoarea raportului V_e/V_c mai mică decît 10 și care nu prezintă aptitudinea de a forma sticle. Acești oxizi sînt neformatori de sticlă. Din această grupă fac parte oxizi ca :

$$Na_2O ; K_2O ; CaO ; BaO$$

care au valoarea raportului V_e/V_c :

3,7 ; 1,9 ; 3 ; 2,2.

Grupa a 3-a

Cuprinde oxizii care au valoarea raportului V_e/V_c cuprinsă între valoarea raportului oxizilor din grupa 1 și a 2-a, motiv pentru care au fost denumiți oxizi intermediari.

Grupa a 4-a

Cuprinde oxizi care au valoarea raportului V_e/V_c mare, dar care se obțin — totuși — greu în stare de sticlă. Din această grupă fac parte oxizi ca :

$$Sb_2O_5 ; Bi_2O_5 \text{ și } As_2O_5$$

care au valoarea raportului V_e/V_c :

41,8 ; 30,3 și 40,9.

Dificultatea acestor oxizi de a forma sticle este datorată faptului că în jurul punctului de topire se descompun. Rezultă astfel oxizi cu o valență inferioară și cu structură mai compactă, care nu manifestă tendință de vitrifiere. Astfel Sb_2O_5 în apropierea punctului de topire se descompune cu ușurință și prin pierdere de O_2 trece în Sb_2O_3, care are valoarea raportului V_e/V_c mai mică decît 10, deci ca a oxizilor neformatori de sticlă, din grupa a 2-a. Pentru a putea obține Sb_2O_5 în stare vitroasă, se impune ca topirea să se realizeze în atmosferă de O_2 sub presiune, cînd echilibrul se deplasează spre stînga.

$$Sb_2O_5 \rightleftarrows Sb_2O_3 + O_2$$

Aptitudinea oxizilor de a vitrifia mai poate fi exprimată și prin valoarea coeficientului :

$$A = Z^2 \left(\frac{V_r}{V_c}\right)^{4/3}$$

unde : Z = valența cationului.

Valoarea acestui coeficient calculată pentru diferiți oxizi este prezentată în tabelul III.2.

Tabelul III.2

Valoarea coeficientului A pentru diferiți oxizi

Oxid	Li_2O	Na_2O	K_2O	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO	ZnO	CdO
A	11,7	5,8	2,3	187	37	17	18	12	52	26
Oxid	B_2O_3*	Al_2O_3	Ga_2O_3	In_2O_3	SiO_2	GeO_2	SnO_2	$PbO_2^{(o)}$	TiO_2	ZrO_2
A	31500	139	150	92	4580	979	258	210	252	163
Oxid	P_2O_5	$As_2O_5^{(o)}$	As_2O_3	$Sb_2O_5^{(o)}$	$Bi_2O_5^{(o)}$	$V_2O_5^{(o)}$	V_2O_3	Sb_2O_3	$Nb_2O_5^{(o)}$	
A	15730	3516	447	3621	2360	1175	103	160	805	

* Pentru B_2O_3, coeficientul A a fost calculat folosind valoarea densității fazei vitroase.

Din acest tabel se observă că oxizii formatori de sticlă au valoarea coeficientului A de ordinul 10^3 sau 10^4. Oxizii care nu formează sticle au coeficientul A de ordinul 1 sau 10, iar oxizii intermediari au coeficientul A de ordinul 10^2. Oxizii care se descompun la încălzire — cu degajare de O_2 — sînt însoțiți în tabel de semnul (0).

III.3.3. Criteriul lui A. Winter

Criteriile stabilite de cercetătoarea Aniuta Winter încearcă să explice formarea sticlelor din elemente cît și a sticlelor binare (din compuși binari) [70].

Elementele care au capacitatea de a forma sticle aparțin grupei a IV-a a Sistemului Periodic: O; S; și Te. Capacitatea de a forma sticle a acestor elemente este asociată cu prezența a 4 electroni p, fapt pentru care criteriul lui A. Winter este denumit și criteriul electronilor p.

grupa VI-a; O; S; Se; Te; ... s^2p^4

Elementele din grupa a VI-a au capacitatea de a forma sticle homeoatomice.

O caracteristică interesantă a acestor elemente este faptul că între temperatura lichidus (T_L) și temperatura lor de transformare (T_g) există un raport care se păstrează constant.

$$T_g = \frac{2}{3} T_L$$

Tabelul III.3a

Valoarea T_g și T_L pentru elementele din grupa a VI-a

Elementul	T_L(K)	T_g(K)
Oxigen	55	37
Sulf	395	262
Seleniu	493	328
Telur	725	484

BCU IAȘI CENTRU UNIVERSITAR LIBRARY

Aceste elemente își păstrează capacitatea de a forma sticle și cînd formează combinații cu alte elemente. Astfel elementele din grupa a VI-a formează sticle binare cu unele elemente din grupa a III-a pînă la grupa a V-a.

Pentru a explica capacitatea elementelor din grupa a VII-a (F; Cl; Br și I) de a forma sticle binare împreună cu anumite elemente din grupa a II-a pînă la a IV-a, precum și a altor sticle, A. Winter postulează că în cazul formării sticlelor binare nu este neapărat necesar ca un element să aibă 4 electroni p, însă raportul între numărul total al electronilor $p(n_p)$ și numărul total al atomilor (n_a) trebuie să fie mai mare decît 2, așa după cum se poate observa din tabelul III. 3b.

Aptitudinea de a forma sticle este cu atît mai mare cu cît este mai mare valoarea acestui raport.

Criteriul stabilit de A. Winter are meritul de a fi condus la obținerea unui număr mare de sticle noi (BeF_2; $PNCl_2$; $PbCl_2$; PBr_4; AgBr; AgI etc.) și totodată de a explica formarea sticlelor pe baza anumitor tipuri de legături chimice dintre atomi, respectiv a legăturilor covalente, și nu datorită unui anumit tip de atomi. Legăturile covalente favorizează formarea unor structuri deschise și a unor topituri cu viscozități ridicate și astfel implicit și formarea sticlei. Pe de altă parte prezența electronilor p favorizează în special formarea legăturilor covalente.

Tabelul III. 3b

Valoarea raportului n_p/n_a în cazul unor silicați de sodiu

Compoziția	SiO_2	Na_2O $2SiO_2$	Na_2O $2CaO$ $3SiO_2$	Na_2O SiO_2	$3Na_2O$ $2SiO_2$	$2Na_2O$ SiO_2
Numărul de atomi (n_a)	3	9	16	6	15	9
Numărul electronilor $p(n_p)$	10	24	42	14	32	18
Raportul n_p/n_a	3,3	2,66	2,63	2,33	2,1	2
Capacitatea de a forma sticlă	Ușor de obținut în stare sticloasă			Ușor de cristalizat		Nu formează sticle

Există însă o serie de oxizi care au un număr suficient de electroni p (CeO_2, SnO_2, PbO_2, Al_2O_3) și care totuși nu pot fi obținuți în stare vitroasă, ceea ce contravine postulatului formulat de A. Winter.

Cu toate scăderile ei, concepția lui A. Winter a permis realizarea, în vremea respectivă (1955), a unui progres în explicarea procesului de formare a sticlei.

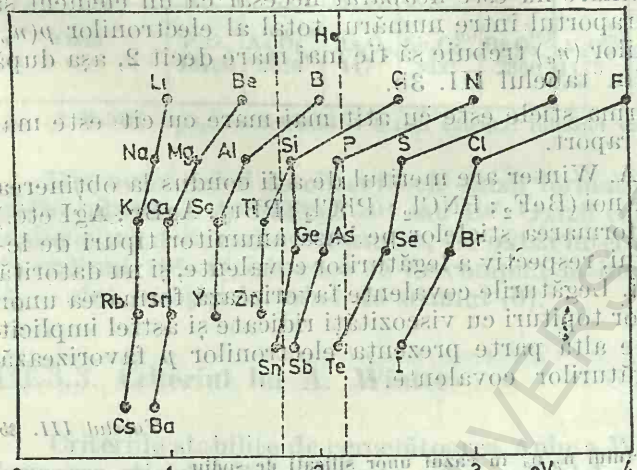
III.3.4. Criteriul electronegativității

Pornind de la scara electronegativității elementelor stabilite de L. Pauling, în lucrările lor, J. E. Stanworth [71] și mai tîrziu A. Smekal [72] încearcă să stabilească o legătură între această proprietate și aptitudinea de formare a sticlei (fig. III.20).

După cum se observă din acest tablou, elementele care formează oxizi vitrifianți se găsesc la mijlocul tabloului, fiind delimitate prin linie întreruptă.

În funcție de valoarea electronegativității lor, cationii pot fi împărțiți — după Stanworth — în următoarele trei grupe:

1) Cationii care au valoarea electronegativității cuprinsă între 1,8 și 2,1 eV, ai căror oxizi au capacitatea de a forma sticle. Legătura dintre



III.20. Scara electronegativității elementelor din Sistemul Periodic după Pauling.

oxigen și cation — în cazul acestor oxizi — are cca 50 % caracter ionic și cca 50 % caracter covalent.

2) Cationii care au valoarea electronegativității peste 2,1 eV și care formează legături covalente cu oxigenul. Oxizii acestor cationi nu au capacitatea de a forma sticle.

3) Cationii care au valoarea electronegativității mai mică decît 1,8 eV și care formează legături ionice cu oxigenul. Oxizii acestor cationi de asemenea nu au capacitatea de a forma sticle.

Valoarea electronegativității ionilor din compoziția sticlelor este prezentată în tabelul III.4.

Smekal consideră că posibilitatea unei substanțe de a forma sticlă este condiționată de existența mai multor tipuri de legături în substanța respectivă, ceea ce favorizează apariția unei dezordini în structura reticulară. În concluzie, substanțele în care legăturile au caracter pur ionic, sau pur covalent nu pot fi obținute în stare vitroasă.

Substanțele anorganice care prezintă concomitent două tipuri de legături pot fi împărțite în două categorii:

1) Substanțe, ca de exemplu unii oxizi, care au legături chimice deformate, respectiv cu caracter parțial ionic și parțial covalent (ex. SiO_2).

2) Substanțe care au concomitent cele două tipuri de legături. Spre exemplu, în cazul S sau Se care prezintă structuri în lanț, între particulele din interiorul lanțului se stabilesc legături covalente, în timp ce între lanțuri există legături de tip van der Waals. Același tip de structură în lanț și aceleași tipuri de legături se regăsesc și în cazul As_2O_3.

Folosirea criteriului electronegativității pentru apreciere aptitudinii de a forma sticlă a substanțelor a permis — ca și în cazurile anterioare — descoperirea unor noi sticle (de ex. a celor pe bază de TeO_2), în schimb nu și-a găsit o validare decît într-un domeniu foarte limitat al unor sticle oxidice.

III.3.5. Criteriul lui A. Dietzel

Un criteriu care s-a dovedit a fi foarte util pentru aprecierea capacității de a forma sticlă a substanțelor — denumit și „principiul competiției" — a fost stabilit de A. Dietzel [73—74], [75] și are în vedere intensitatea cîmpului electric al cationilor. Astfel pentru fiecare cation poate fi calculată intensitatea cîmpului în centrul ionilor de oxigen învecinați (respectiv în centrul anionului aflat pe prima sferă de coordinație a cationului), care este o cantitate determinată și proporțională cu:

$$2Z/a^2;$$

unde:

2 și Z — sarcina ionului de oxigen și a cationului;

a — distanța dintre cation și anion (în Å).

După Dietzel ionii formatori de rețea (ai căror oxizi pot forma sticlă) au valoarea raportului $2Z/a^2$ cuprinsă între 4,33 și 2,66.

Ionii modificatori de rețea (ai căror oxizi nu formează sticlă) au valoarea raportului sub 0,69, iar ionii intermediari între 0,69 și 2,66. Valoarea raportului $2Z/a^2$ pentru ionii aflați în compoziția sticlelor se află în tabelul III.4.

Din grupul ionilor formatori de rețea, valoarea cea mai mare s-a găsit pentru ionul de P^{5+}, respectiv 4,33. Aceasta explică — după Dietzel — faptul pentru care în compusul SiP_2O_7, în care coexistă cei doi ioni formatori de rețea, poziția de formator de rețea îi revine ionului de P^{5+} (coordinat cu 4 ioni de oxigen) și nu ionului de Si^{4+} (aflat în „competiție" cu ionul de fosfor) care în acest caz este coordinat cu 6 ioni de oxigen.

Pe baza intensității cîmpului cationului se mai poate defini „aciditatea" respectiv „bazicitatea" unui oxid. Astfel, cu cît această intensitate este mai mare, cu atît oxidul respectiv are caracter mai acid.

Totodată Dietzel — pe baza intensității cîmpului cationilor — stabilește posibilitățile de interacțiune dintre oxizi. Astfel dacă exprimăm intensitatea cîmpului cationului prin Z/a^2 iar diferența între intensitatea cîmpului cationilor prin Δ, se poate formula o regulă, după care doi oxizi pot forma un compus stabil, dacă diferența (Δ) între intensitatea cîmpului cationilor lor este mai mare decît 0,3.

Aciditatea (respectiv bazicitatea) celor doi oxizi este cu atît mai mare cu cît diferența Δ între intensitățile cîmpurilor lor este mai mare.

Același oxid se poate comporta ca un oxid acid (deci ca un formator de rețea), sau ca un oxid bazic (deci ca un modificator de rețea) în funcție de natura oxidului cu care reacționează. Astfel, în cazul SiO_2 ($Z/a^2 = 1{,}57$) și a CaO ($Z/a^2 = 0{,}33$), deoarece diferența:

$$\Delta = 1{,}57 - 0{,}33 = 1{,}24$$

este mare, SiO_2 se comportă ca un acid, iar CaO ca o bază.

În raport însă cu P_2O_5 ($Z/a^2 = 2{,}08$), SiO_2 se va comporta ca o bază, formînd compusul stabil SiP_2O_7, căci diferența (Δ) este mică

$$\Delta = 2{,}08 - 1{,}57 = 0{,}51$$

Cu cît această diferență (Δ) este mai mare cu atît și numărul compușilor care se pot forma între cei doi oxizi este mai mare.

Concluziile formulate de Dietzel au meritul de a fi creat posibilitatea de a prevedea care oxizi interacționează pentru a forma compuși stabili, și care oxizi prin topire și răcire rapidă pot forma sticle, respectiv explicarea unor relații fundamentale în sistemele oxidice.

III.3.6. Criteriul energiei legăturilor chimice

Acest criteriu pentru aprecierea tendinței de formare a sticlei a fost stabilit de K. H. Sun, și are în vedere valoarea energiei unei singure legături (M — O). Această valoare, pentru un oxid, se află împărțind energia de disociere a oxidului (în atomii gazoși ai lui) la numărul de coordinație a ionului respectiv. Pentru majoritatea oxizilor se consideră că valoarea tuturor legăturilor este egală.

Rezultatele calculelor făcute de Kuan Han Sun și M. L. Huggins se găsesc în tabelul III.4.

Pe baza valorii energiei de legătură K. H. Sun împarte ionii în felul următor [76—77]:

1) Ionii formatori de rețea sînt cei care au energia de legătură mai mare decît 80 kcal.

2) Ionii modificatori de rețea sînt cei care au energia de legătură mai mică decît 35 kcal.

3) Ionii intermediari, respectiv cei care pot ocupa poziția de formator de rețea cît și cea de modificator de rețea, au energia de legătură cuprinsă între 35 și 80 kcal.

Acest mod de calcul, bazat pe ideea că în cazul oxizilor valoarea tuturor legăturilor cu oxigenul este egală, are un caracter arbitrar și în unele cazuri, rezultatele experimentale au infirmat pe cele obținute prin calcul.

De asemenea, pe baza considerațiilor menționate, nu se poate explica faptul pentru care oxizi ca cei de telur, vanadiu, molibden și wolfram nu pot forma singuri sticle, însă în combinație cu alți oxizi dobîndesc această capacitate.

Pentru unele sticle din această categorie, spre exemplu pentru sticlele pe bază de WO_3 și MoO_3 și cu conținut de oxizi alcalini H. Rawson afirmă că este nepotrivit ca oxizii alcalini să fie considerați oxizi modificatori de rețea, aceasta deoarece formarea sticlei — în aceste cazuri — este condiționată tocmai de existența oxizilor alcalini în sticlă [78]. Preluînd o parte din ideile lui K. H. Sun, acest autor a stabilit un nou criteriu pentru aprecierea tendinței de formare a sticlei care are în vedere raportul între energia de legătură și temperatura de fuziune exprimată în K. Valoarea acestui raport este spre exemplu: 0,164 pentru B_2O_3; 0,053 pentru SiO_2; 0,095 pentru V_2O_5; 0,086 pentru MoO_3; 0,059 pentru WO_3; 0,034 pentru TiO_2; 0,011 pentru CaO și 0,015 pentru BaO. În general pentru ionii formatori de rețea valoarea raportului este mai mare decît

Tabelul III.4

Valoarea unor proprietăți ale ionilor din compoziția sticlelor

Ionul	Numărul de coordinație (cunoscut sau presupus)	Energia de disociere pentru un mol de MOx, în kcal/mol	Energia de legătură M–O, kcal	Intensitatea cîmpului $(2Z/a^2)10^{16}cm^{-2}$	Electronegativitatea în eV
B^{3+}	3	356	119	3,22	20
V^{5+}	4	449	112	3,08	—
P^{5+}	4	442	111	4,33	2,1
Si^{4+}	4	424	106	3,14	1,8
Ge^{4+}	4	400	100	2,65	1,8
B^{3+}	4	356	89	2 90	2 0
As^{5+}	4	349	87	3 2	2 0
Sb^{5+}	4	339	85	2,45	1,8
Al^{3+}	4	321	80	1,94	1,5
Ti^{4+}	6	435	73	2,08	1,6
Th^{4+}	8	516	64	1,28	—
Be^{2+}	4	250	63	1,51	1,5
Zr^{4+}	8	485	61	1,55	1,6
Mg^{2+}	4	222	55	1, 02	1,2
Al^{3+}	6	321	54	1,69	1,5
Mg^{2+}	6	222	37	0,90	1,2
Li^{+}	4	144	36	0,45	1,0
Zn^{2+}	4	144	36	1,08	—
Ca^{2+}	8	257	32	0,69	1,0
Sr^{2+}	8	256	32	0,58	1,0
Ba^{2+}	8	260	32	0,51	0,9
Pb^{2+}	6	145	24	0,68	—
Na^{+}	6	120	20	0,35	0,9
K^{+}	9	115	13	0,27	0,8
Rb^{+}	10	115	11	0,24	0,8
Cs^{+}	12	114	9	0,21	0,7

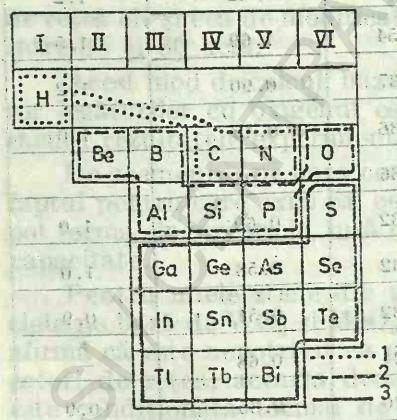
BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

0,050 kcal/mol K iar pentru cei modificatori este mai mică decît 0,015 kcal/mol K.

Valoarea cea mai mare a acestui raport se atinge în cazul B_2O_3, ceea ce explică dificultatea deosebită de a realiza cristalizarea topiturii de B_2O_3 prin răcire.

Totuşi şi aplicarea acestui criteriu nu reuşeşte să explice în măsură satisfăcătoare comportarea unor oxizi, spre ex. a V_2O_5, care deşi are valoarea raportului mai mare decît 0,050 kcal/mol K situîndu-l astfel în categoria formatorilor de reţea (avînd valoare mai mare decît SiO_2), nu are totuşi capacitatea de a forma sticlă singur, decît în asociaţie cu alţi oxizi.

Pe lîngă criteriile anterior prezentate şi despre care se poate afirma că au dobîndit un caracter clasic, în literatura de specialitate au mai apărut o serie de alte criterii şi concepţii care încearcă să explice posibilitatea unor substanţe de a forma sticle, în opoziţie cu altele care nu au această posibilitate. Dintre acestea, în mod deosebit s-a impus concepţia lui R. L. Müller [79]. Aceasta împarte sticlele în următoarele trei grupe: 1) polimeri organici; 2) sticle oxidice ionogene şi 3) sticle neoxidice. În alcătuirea structurii sticlelor din categoria a doua (în care se încadrează sticlele silicatice obişnuite) intră elemente care au caracter ionic în proporţie de pînă la 50 %. Aceste sticle prezintă structuri polimere, în care elementele structurale se leagă prin punţi de oxigen. În alcătuirea structurii sticlelor din categoria a treia (în care se încadrează spre exemplu sticlele calcogenidice, cu proprietăţi semiconductoare) intră elemente care au caracter ionic în proporţie mult mai mică (sub 10 %). Aceste sticle prezintă de asemenea structuri polimere, în care elementele structurale sînt legate între ele prin punţi de S, Se sau Te. Gruparea acestor elemente este prezentată în fig. III.21.

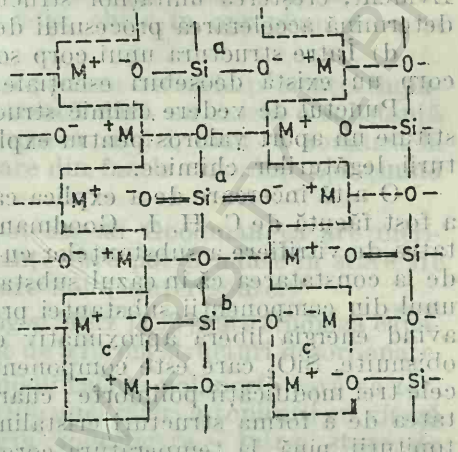


III.21. Elementele subgrupelor principale din Sistemul Periodic care formează: polimeri organici (1), sticle ionogene oxidice (2), sticle semiconductoare neoxidice (3).

În combinaţiile silicatice precum şi în alte combinaţii oxidice complexe, legăturile ionice sînt ecranate de către legăturile covalente. Datorită prezenţei cationilor metalici în sticlă, o parte din ionii de oxigen — parţial ionizaţi — sînt legaţi de cationii metalici în mod ionic şi în mod covalent de ionii de siliciu. Interacţiunea dipolilor M^+O^- astfel formaţi — arată Müller — este urmată, în topitură, de apariţia unor cvadripoli

care leagă lanțurile de polimeri între ele. Prezența acestor dipoli și cvadripoli în structura sticlei silicatice ionogene este ilustrată în fig. III.22.

Concluziile formulate de Müller pot fi rezumate în felul următor: a) Corpul solid vitros se caracterizează prin lipsa forțelor de interacțiune coulombiene cu acțiune la distanță mare (a căror prezență ar conduce la ordonarea structurii) și prin predominarea forțelor covalente, cu acțiune la distanță mică (care deci nu favorizează ordonarea la distanță mare) și



III.22. Reprezentarea schematică a lanțurilor legate covalent ... $(-SiO_{4/2}O^{-}_{2/2}-)_n$ ..., care se leagă cu lanțurile învecinate prin intermediul dipolilor $M^{+}O^{-}_{1/2}$, în sticlele silicatice alcaline. Cu liniile întrerupte sînt înconjurate unitățile structurale: *a* — $[M^{+}_{2}O^{-}_{2/2}SiO_{4/2}]$; *b* — $[SiO_{4/2}]$; *c* — $[M^{+}_{2}O^{-}_{2/2}]$.

a forțelor dipolare. Faptul acesta, asociat cu lipsa unei deplasări treptate a particulelor în corpul solid, determină o interacțiune statistică medie limitată a elementelor structurale apropiate ale carcasei. Această concluzie este confirmată de valoarea practic egală a energiei de atomizare la corpurile solide studiate în stare cristalină și vitroasă, energie care — în principiu — determină energia de interacțiune chimică a particulelor legate direct una de alta. Valoarea acestei energii pentru unii compuși chimici este prezentată în tabelul III.5.

Tabelul III.5

Compusul chimic	Entalpia de atomizare a compusului chimic (ΔH_A) în kcal/mol		Diferența valorilor obținute pt. ΔH_A, (%).
	Cristalizat	Vitros	
SiO_2	411,8 (cuarț)	408,9	$\leqslant 0,7$
	411,4 (cristobalit)		
	411,2 (tridimit)		
B_2O_3	674,0	669,6	0,7
P_4O_{10}	1612,8	1626,8	0,9
Na_2SiO_3	593	590	0,5
$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$	2662,0 (leucit)	2650,6	0,4
$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	3484 (microclin)		1,0
	3510 (adular)	3448	1,8
$CaO \cdot 2B_2O_3$	1650,1	1637,5	0,8
$12\ CaO \cdot 7Al_2O_3$	4617	4585	0,7
$2\ CaO \cdot Al_2O_3$	704	695	1,3
$3\ CaO \cdot Al_2O_3$	861	848	1,5
Se	48,4	47,3	2,3

b) Pentru efectuarea unor calcule structurale se propune a se considera ca unităţi structurale, ale corpului solid, grupările de cîţiva atomi (întregi sau consideraţi arbitrar ca fracţionaţi) care delimitează în întregime legături covalente cu acţiune la distanţă mică, sau legăturile chimice dipolare.

c) Procesul de cristalizare a unor combinaţii chimice este premers de procesul ordonării la distanţă mare a unităţilor structurale, în limitele microparticulelor omogene din punct de vedere chimic, denumite amorfite. Evident, creşterea unităţilor structurale şi creşterea omogenităţii sticlei determină accelerarea procesului de cristalizare.

d) Între structura unui corp solid vitros şi structura topiturii acelui corp nu există deosebiri esenţiale.

Punctul de vedere chimic structural, abordat de R. L. Miiller, constituie un aport valoros pentru explicarea formării sticlei prin prisma naturii legăturilor chimice.

O altă încercare de a explica capacitatea de vitrifiere a substanţelor a fost făcută de C. H. L. Goodman [121]. Acest autor corelează capacitatea de vitrifiere a substanţelor cu compoziţia chimică. Goodman pleacă de la constatarea că în cazul substanţei care formează sticle, cel puţin unul din componenţii substanţei prezintă mai multe modificaţii alotrope avînd energia liberă aproximativ egală. Spre exemplu, în cazul sticlei obişnuite, SiO_2 care este componentul de bază al acestei sticle, prezintă cele trei modificaţii polimorfe: cuarţul, tridimitul şi cristobalitul. Dificultatea de a forma structuri cristaline poate fi înţeleasă urmărind răcirea topiturii pînă la temperatura corespunzătoare lui T_g. La o temperatură aflată imediat deasupra celei de topire, există tendinţa de a se reconstitui fragmente ale fostei structuri cristaline, formîndu-se agregate microscopice între care se găsesc toate modificaţiile polimorfe posibile. Aceste formaţiuni nu pot atinge — din cauza temperaturii ridicate — dimensiunile unor germeni de cristalizare şi se distrug imediat, pentru a se reface din nou, în cadrul unui echilibru cinetic. Spaţiile dintre aceste formaţiuni sînt umplute cu fază lichidă, care are un grad de ordonare mult mai scăzut.

Dimensiunea acestor formaţiuni creşte cu scăderea temperaturii. Această creştere este însă reciproc stingherită de aşezarea lor neregulată cît şi datorită structurii lor diferite, astfel că aceste microagregate nu pot atinge dimensiunea unui germene ale vreuneia dintre modificaţiile polimorfe menţionate.

Trebuie de asemenea menţionat că creşterea microagregatelor pînă la o anumită limită este defavorabilă din punct de vedere energetic, din cauza proporţiei foarte ridicate de atomi superficiali. În schimb, după depăşirea maximului energetic, cristalizarea cunoaşte o evoluţie impetuoasă (vezi capitolul de creştere a cristalelor). Dimensiunea acestei grupări de atomi rămîne mai mică — după Goodman — decît cea critică, deoarece înainte de a o atinge pe aceasta, la T_g se formează prin contactul direct dintre agregate o structură rigidă cu goluri. În aceste goluri se găseşte topitură. Deci sticla — spre deosebire de faza cristalină — poate realiza o rigiditatate fără să prezinte periodicitate reticulară.

Prin scăderea temperaturii o cantitate tot mai mare din faza lichidă — din goluri — se transformă în fază solidă, ceea ce conduce la o deformare tot mai intensă a legăturilor şi implicit la o acumulare de tensiuni structurale. Prezenţa acestor tensiuni face structura vitroasă instabilă şi poate ocaziona un proces de recristalizare. Este suficientă însă prezenţa unor

adausuri în cantitate mică (de cca 1%) de anumite substanţe pentru cal structura vitroasă să devină stabilă. Acest efect de detensionare a structurii, în prezenţa impurităţilor, este explicat de Goodman printr-o astfel de dispunere a lor între microagregate, încît scad foarte mult tensiunile interne.

După Goodman ar putea exista astfel de sisteme la care echilibru termodinamic real să corespundă structurii vitroase descrise. În aceste condiţii orice aranjament al cristalelor formate din componenţi ar fi mai defavorabil din punct de vedere energetic, chiar în apropiere de zero absolut.

Totodată, în legătură cu importanţa pe care o acordă prezenţei impurităţilor detensionante, Goodman se întreabă dacă nu există o substanţă detensionantă atît de bună pentru formarea sticlei, încît să conducă la o energie liberă mai mică decît la oricare din fazele cristaline aparţinînd sistemului.

Dincolo de caracterul calitativ al ipotezei lui Goodman, ea are meritul de a permite desenarea unor substanţe care pot fi aduse în stare de sticlă şi de a sugera direcţii de cercetare noi şi interesante.

La concluzii similare ajunge şi Wang şi Merz [122] care studiază capacitatea elementelor din Sistemul Periodic de a forma structuri dezordonate.

Aceşti autori iau în considerare modificaţiile polimorfe care se formează la presiuni foarte mari. În condiţiile unei răciri a topiturii cu viteză foarte mare, substanţa îngheaţă — prin solidificare — într-o stare de energie ridicată, ceea ce justifică considerarea varietăţilor de presiune ridicată.

Între polimorfism şi tendinţa de formare a sticlei amorfe este o legătură strînsă ceea ce sugerează că legăturile locale sînt aceleaşi atît în sticla amorfă cît şi în modificările cristaline.

Stabilitatea sticlei creşte o dată cu creşterea numărului modificaţiilor cristaline.

Făcînd o privire de ansamblu asupra criteriilor enunţate, se poate constata — cu uşurinţă — că nici unul din aceste criterii nu reuşeşte să explice în mod satisfăcător condiţiile de formare ale sticlei. Acest proces este prea complex pentru a putea fi cuprins în cîteva reguli simple.

Abordarea acestei problematici şi prin prisma teoriilor cu privire la structura sticlei completează tabloul de date care sînt necesare pentru cuprinderea şi înţelegerea problemelor fundamentale ale formării sticlei şi ale legăturii vitroase.

III.4. Teorii cu privire la structura sticlei

Primul obiect din sticlă a fost realizat de către om cu mult peste 7000 de ani înaintea timpurilor noastre, aşa după cum rezultă din cercetările arheologice întreprinse. Celei mai vechi glazuri i se atribuie o vechime de peste 12 000 de ani î.e.n. [28].

În ciuda acestei mari vechimi ea a rămas unul din cele mai puţin cunoscute corpuri şi de asemenea cel mai puţin studiat pe cale ştiinţifică. Pînă la începutul secolului nostru se formulaseră foarte puţine păreri cu privire la structura ei.

Dintre numeroasele ipoteze şi teorii, care s-au formulat în ultimii 60 de ani cu privire la structura sticlei, vom menţiona — în continuare — pe cele care s-au dovedit a fi mai edificatoare.

III.4.1. Teoria reţelelor dezordonate

Această teorie a fost enunţată de W. H. Zachariasen în anul 1932 [61] şi s-a bazat pe cuceririle cristalochimiei care stabileşte dependenţa dintre compoziţia chimică, structura unui compus şi proprietăţile lui precum şi dispoziţia ionilor sau atomilor în reţeaua cristalină. Teoria ţine seama de progresele realizate în studiul structurii cu ajutorul razelor X care au evidenţiat lipsa unor benzi de difracţie pronunţate, ceea ce ilustrează lipsa unei simetrii la distanţă mare în cazul corpurilor vitroase. Ea a constituit o remarcabilă contribuţie la elucidarea structurii sticlelor anorganice şi a oxizilor anorganici transpuşi în stare vitroasă.

După Zachariasen sticla cea mai simplă, respectiv sticla de SiO_2, este alcătuită dintr-o reţea tridimensională, formată din tetraedri de SiO_4^{4-} analog deci ca în structura silicei cristaline.

În cazul sticlei silicioase motivul de bază al reţelei îl constituie tetraedrul, care are în centrul lui un ion de siliciu iar în colţuri patru ioni de oxigen. Deoarece ionii de Si^{4+} sînt puternic încărcaţi pozitiv, ei prezintă tendinţa de a alcătui astfel de structuri încît să fie cît mai depărtaţi posibil unul de altul. Aceasta presupune ca legarea tetraedrilor între ei să se facă prin vîrfuri şi nu prin feţe sau muchii.

Ionii de oxigen care se găsesc într-o astfel de reţea sînt de două feluri. Cei care fac puncte între doi tetraedri (fiecare ion de oxigen devenind astfel comun pentru cei doi tetraedri) se numesc oxigeni care fac punte sau mai simplu oxigeni puntaţi. Oxigenii care nu leagă doi tetraedri între ei se numesc oxigeni nepuntaţi.

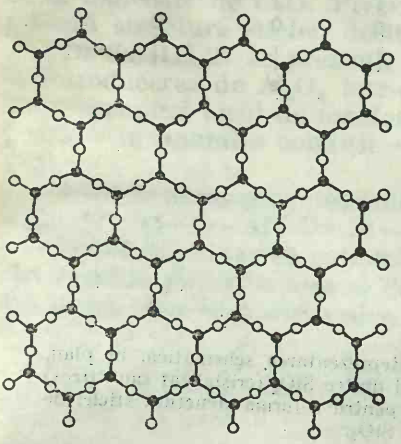
Prin legarea tetraedrilor între ei, prin intermediul punţilor de oxigen (respectiv a oxigenilor comuni), pot lua naştere reţele tridimensionale, planare etc.

Deosebirile care apar — din punct de vedere cristalografic — între structura cuarţului cristalizat şi structura cuarţului vitros sînt uşor de constatat pe figurile III.23 şi III.24. Deoarece în aceste figuri structura este prezentată în planul tridimensional al foii, cea de a patra valenţă a siliciului lipseşte şi trebuie să ne-o imaginăm fie sub planul, fie deasupra planului figurii.

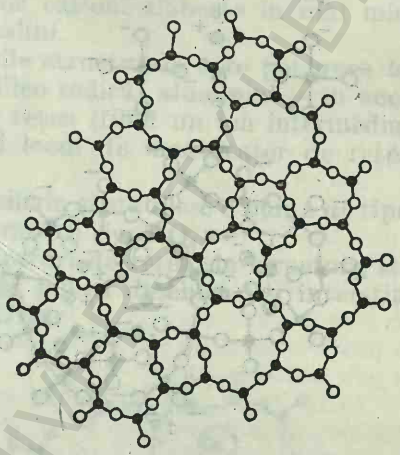
Aşa cum se observă în fig. III.23, în structura cuarţului cristalizat tetraedrii de SiO_4 se repetă în mod regulat, avînd o orientare precisă unul faţă de altul la înlănţuirea lor. Această este o structură ordonată în care distanţele Si—Si sînt mereu aceleaşi, ceea ce explică faptul că cuarţul cristalizat dă spectre de difracţie bine definite, cu maxime pronunţate.

Dimpotrivă, pe fig. III.24 se poate observa că structura dioxidului de siliciu vitros este lipsită de simetrie, iar repetarea (legarea) tetraedrilor nu se mai face în mod ordonat, nici chiar pentru doi tetraedri învecinaţi. Această reţea este dezordonată şi întîmplătoare. Acest mod de înlănţuire a tetraedrilor explică faptul pentru care spectrele difracţie RX ale dioxidului de siliciu vitros sînt difuze (fără maxime pronunţate), ilustrînd lipsa de simetrie a acestei structuri.

Rețeaua dioxidului de siliciu vitros (și în general rețelele dezordonate) prezintă goluri în care pot fi încorporați cationi metalici, ca de exemplu Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} etc. care se numesc ioni modificatori de rețea. Introducerea acestor ioni metalici în sticlă se face sub formă de oxizi, ceea ce are drept consecință creșterea numărului de oxigeni, respectiv apariția unor ioni de oxigen nepuntați. Apariția acestor rupturi între tetraedri va accentua caracterul discontinuu al rețelei.



III.23. Reprezentarea schematică, în plan a structurii dioxidului de siliciu, cristalizat.



III.24. Reprezentarea schematică, în plan, a structurii dioxidului de siliciu vitros.

Mecanismul introducerii cationilor alcalini este prezentat în fig. III.25 a, b, c, d și e.

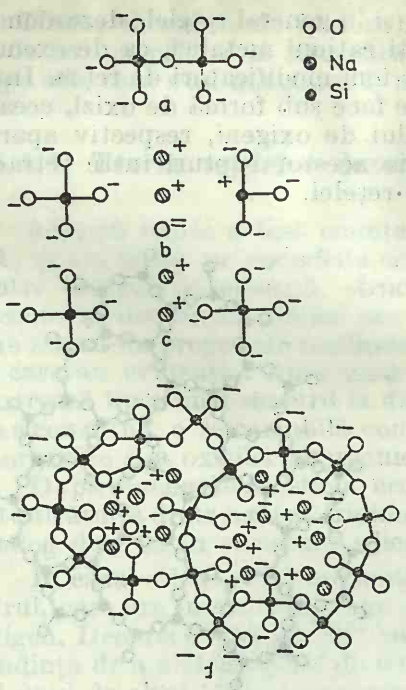
În fig. III.25a sînt prezentați doi tetraedri de SiO_4 legați printr-un oxigen comun. Introducerea unei molecule de Na_2O (fig. III. 25 b) determină ruperea punții Si—O—Si, și în fig. III.25.c se observă legarea oxigenului (adus de Na_2O) de ionul de siliciu, rămas cu o sarcină pozitivă nesatisfăcută în urma ruperii legăturii Si—O—Si. Sarcinile negative ale celor doi oxigeni, deveniți nepuntați, sînt satisfăcute de cei doi ioni de sodiu aflați în goluri. După cum se observă, fiecare moleculă de Na_2O introdusă determină ruperea unei singure legături (punți) de Si—O—Si. În felul acesta introducerea Na_2O în sticlă determină scăderea numărului de oxigeni puntați ai celor doi tetraedri de SiO_4 implicați în proces.

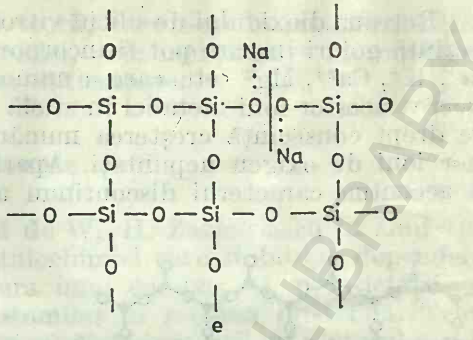
În cazul introducerii a mai multor molecule de Na_2O, crește numărul tetraedrilor implicați în proces și neutralitatea electrică a rețelei va fi satisfăcută de ionii de sodiu din goluri (fig. III.25d).

În fig. III.25.e este prezentată o porțiune din rețeaua tetraedrică în care s-a introdus o moleculă de Na_2O.

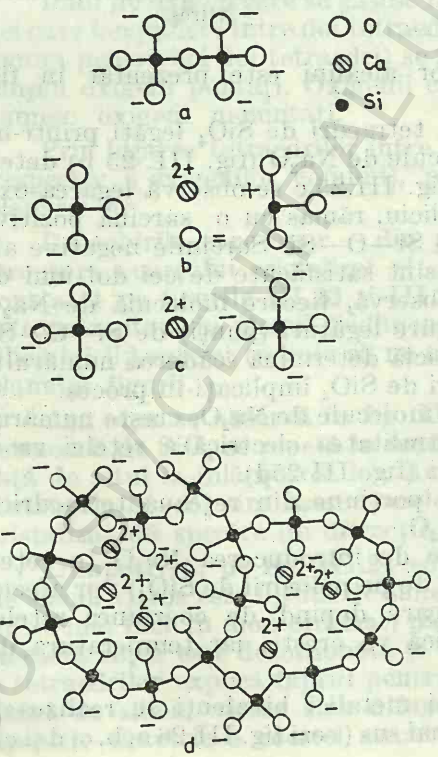
Modificările structurale ocazionate de introducerea Na_2O în rețea (scăderea numărului de oxigeni puntați de pe poliedrii de SiO_4) vor afecta acele proprietăți ale corpului vitros care depind de coeziunea rețelei (spre exemplu conductibilitatea electrică va crește, iar temperatura de topire va scădea).

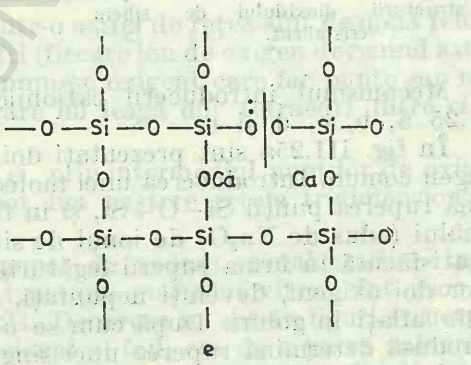
Introducerea în rețea a unor ioni metalici bivalenți se realizează după un mecanism analog celui descris mai sus (vezi fig. III.26 a, b, c, d și e).





III.25. Reprezentarea schematică, în plan, a reacției dintre SiO_2 (cristalizat sau vitros) și Na_2O pentru a forma structura sticlei de $Na_2O - SiO_2$.





III.26. Reprezentarea schematică, în plan, a reacției dintre SiO_2 (cristalizat sau vitros) și CaO pentru a forma structura sticlei $CaO - SiO_2$.

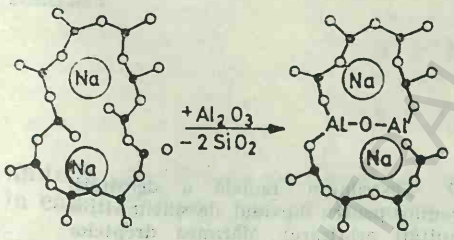
BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În schimb, datorită faptului că ionii de calciu sînt mai puternic atraşi de ionii de oxigen decît ionii de sodiu (avînd două valenţe libere), prezenţa lor va determina o „strîngere" a reţelei, influenţînd — astfel — diferit decît în cazul anterior proprietăţile corplui vitros (spre exemplul conductibilitatea electrică va scădea). Se poate spune astfel că ionii calco-alcalini restabilesc — într-o anumită măsură — punţile de oxigen pe care anterior le-au distrus aşa cum se observă în fig. III.26.e. În această figură este prezentată o porţiune din reţeaua tetraedrică în care s-au introdus două molecule de CaO. Prezenţa acestor cationi slăbeşte în mai mică măsură structura sticlei, decît ionii alcalini.

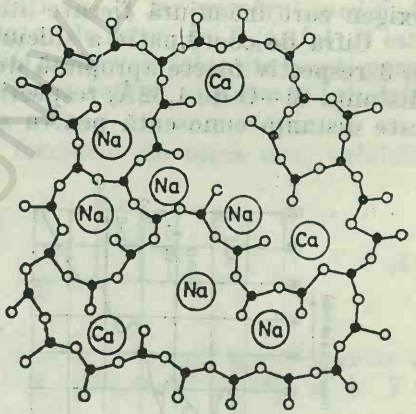
În fig. III.27 se prezintă modificările structurale care pot avea loc la introducerea de Al_2O_3 într-o sticlă silico-sodică, aluminiul — în acest caz — ocupînd locul de ion formator de reţea (fiind un ion intermediar, poate — în anumite condiţii — ocupa şi locul de modificator de reţea) [80].

Ionii de aluminiu substituie ionii de siliciu şi stabilesc o punte de tipul —Si—O—Al—O—Al—O—Si— între tetraedrii de SiO_4.

După introducerea cationilor modificatori de reţea, în structura sticlei rezultă goluri închise şi de asemenea goluri deschise sau interstiţii aşa după cum se poate vedea în fig. III.28.



III.27. Reprezentarea schematică, în plan, a reacţiei dintre Al_2O_3 şi sticlei de SiO_2 — Na_2O.



III.28. Structura unei sticle silico-calco-sodice obişnuite, în care se observă prezenţa unor goluri deschise şi închise.

Spaţiile interstiţiale cresc cu ridicarea temperaturii, ca urmare a modificării unghiurilor dintre legături, datorită vibraţiei termice. În consecinţă, creşterea temperaturii determină şi creşterea mobilităţii ionilor metalici din goluri, efectul fiind maxim — pentru sticlele obişnuite — între 800—1000°C.

Ionii metalici pot fi încorporaţi în sticlă — după Zachariasen — în orice proporţie, fără ca aceasta să determine apariţia de combinaţii chimice definite. Încorporarea acestor ioni se face în mod statistic.

În aceste condiţii structura sticlei are un caracter omogen. Aceasta înseamnă că o unitate de volum dintr-o sticlă este statistic identică cu altă unitate de volum, luată din orice altă parte a sticlei, desigur în condiţiile în care sticla a fost elaborată în mod corespunzător.

Noțiunea de legătură chimică — în accepțiunea clasică a cuvîntului — devine improprie în cazul introducerii oxizilor metalici în sticlă. Chiar dacă se admite menținerea legăturii Na—O, lungimea și unghiul de legătură vor fi mereu diferite, datorită caracterului dezordonat al rețelei.

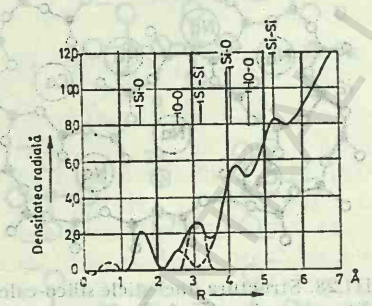
Ideile formulate de Zachariasen în legătură cu structura sticlei au stimulat un număr mare de cercetări, în scopul verificării justeței lor. Dintre acestea s-au remarcat mai ales cele întreprinse de B. E. Warren după anul 1935 [81—84]. Rezultatele obținute de Warren au la bază tehnica de analiză prin difracție RX.

Studiile întreprinse au avut ca obiect atît oxizi vitrifianți (SiO_2, B_2O_3 etc), cît și un număr mare de sticle silicatice, boratice, borosilicatice, silicatice cu conținut de plumb etc.

Rezultatele dobîndite de Warren s-au bazat pe curbele de distribuție radială a densității electronilor în funcție de distanță.

Astfel în fig. III.29 este prezentată distribuția radială a densității electronilor pentru silicea vitroasă după Warren. Maximele de pe curbă reprezintă straturile de ioni din jurul ionului de siliciu, iar distanța dintre două maxime este distanța dintre două straturi respectiv o distanță interatomică. Suprafața aflată sub fiecare maxim este cu atît mai mare cu cît este mai mare numărul de ioni care alcătuiesc stratul. Din mărimea ei se poate afla cifra de coordinație (în cazul acesta numărul de atomi de oxigen care înconjură fiecare atom de siliciu).

Cifra de coordinație a siliciului cu oxigenul, calculată astfel, este de 4, 3 respectiv foarte apropiată de 4. Din poziția primului maxim se află distanța Si—O de 1,52Å, respectiv doar puțin mai mare decît 1,60 Å care este distanța cunoscută pentru silicați cristalizați. Aceasta înseamnă că



III.29. Distribuția radială a densității electronilor pentru dioxidul de siliciu vitros (în unități arbitrare). Mărimea dreptelor verticale este proporțională cu aria maximului.

distanța între straturile de ioni este foarte apropiată în silicatul cristalizat ca și în cel vitros.

Poziția celui de al doilea maxim este la 2,65 Å și corespunde distanței între doi ioni de oxigen.

Poziția celui de al treilea maxim este la 3,2 Å și corespunde distanței dintre Si—Si (învecinați). Din calcule rezultă că legătura Si—O—Si închide un unghi de 180°, ceea ce pledează pentru ideea că structura silicei vitroase este asemănătoare cu structura cristobalitului. Studii ulterioare au dovedit că unghiul legăturii Si—O—Si este mai mic, respectiv între 142° și 152° [85] și de asemenea că distanțele Si—O și Si—Si sînt mai mici ca cele indicate de Warren [86].

Datele prezentate de Warren dau indicații complete în legătură cu distanțele amintite mai sus, în schimb nu sînt satisfăcătoare în ceea ce

privește distribuția și aranjamentul ionilor alcalini în sticlele silicatice alcaline.

Concepțiile formulate de Zachariasen cu privire la structura sticlei au suferit un număr mare de critici.

Astfel Zarzycki și Naudin [87] găsesc — pe cale de spectre în IR — că tetraedrii de SiO_4 nu sînt invariabili ci prezintă deformații asimetrice. Astfel în tetraedrii de tipul XO_4 care apar în cazul silicaților alcalini, s-a dovedit că distanța dintre atomul de siliciu și oxigenul care nu formează punte este cu circa 10 % mai mică decît distanța între atomul de siliciu și un oxigen care este comun pentru doi tetraedri învecinați. Aceeași asimetrie a fost pusă în evidență și în cazul germanaților alcalini.

În lucrările sale Stevels arată că postulatul lui Zachariasen conform căruia în sticlele silicatice tetraedrii se leagă prin cel puțin trei punți de oxigen (formînd astfel rețele tridimensionale) este îndeplinit mai ales de sticlele silicatice obișnuite [88—89]. Există însă sticle silicatice stabile, în care numărul oxigenilor puntați este mai mic decît 3 și chiar decît 2. În cazul sticlelor silicatice conținînd numai cationi de tipul gazelor nobile, numărul oxigenilor nepuntați pe un tetraedru poate fi chiar mai mic decît 1.

Stevels notează numărul mediu al oxigenilor puntați de pe un poliedru cu Y, cel al oxigenilor nepuntați cu X, iar numărul mediu de ioni de oxigen care revin pe un ion formator de rețea cu R (astfel R este 2 în cazul SiO_2 și 2,5 în cazul $Na_2O \cdot 2SiO_2$). Stevels folosește acești parametri structurali pentru a exprima coeziunea rețelei vitroase și totodată pentru a clasifica sticlele.

În sticlele cu un singur fel de ion formator de rețea este valabilă relația:

$$\begin{aligned} X + Y &= Z \\ X + 1/2\ Y &= R \end{aligned} \qquad (1)$$

unde Z este cifra de coordinație a ionului formator cu oxigenul, respectiv 4 în cazul sticlelor silicatice și fosfatice. Din ecuația (1) se află X și Y:

$$\begin{aligned} X &= 2R - Z \\ Y &= 2Z - 2R \end{aligned} \qquad (2)$$

Cum $Z = 4$

$$\begin{aligned} X &= 2R - 4 \\ Y &= 8 - 2R \end{aligned} \qquad (3)$$

Valorile acestor parametri structurali pentru unele sticle sînt prezentate în tabelul III.6.

În sticlele pentru care Y este 2 sau este mai mic decît 2, prin legare, tetraedrii pot forma numai lanțuri scurte și nu rețele spațiale. Structura unei astfel de sticle este prezentată în fig. III.30. În aceste sticle coeziunea rețelei se datorește forțelor care se stabilesc între cationii modi-

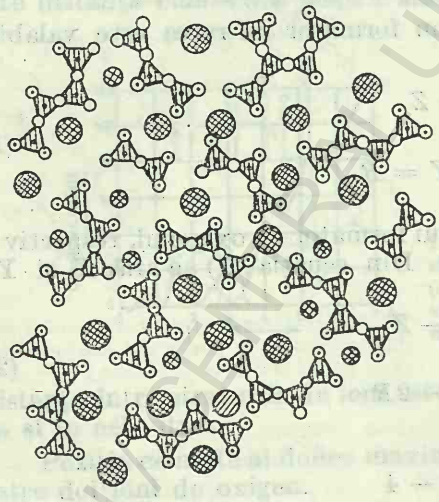
Tabelul III.6

Valorile lui R, X şi Y pentru unele sticle

Compoziţia sticlei	*R*	*X*	*Y*
$2Na_2O \cdot 4SiO_2$	2,5	1	3
$2\ Na_2O \cdot 2SiO_2 \cdot Al_2O_3$	2,25	0,5	3,5
$2Na_2O \cdot SiO_2 \cdot 1/2\ Al_2O_3$	2,75	1,5	2,5
$2\ Na_2O \cdot 2SiO_2$	3	2	2
P_2O_5	2,5	1	3
$Al_2O_3 \cdot P_2O_5$	2	0	4
SiO_2	2	0	4

ficatori şi ionii de oxigen, deci invers decît la sticlele normale, în care coeziunea reţelei se datoreşte legăturilor dintre ionii de siliciu şi ionii de oxigen [90].

Pentru a sublinia această situaţie anormală Stevels denumeşte aceste sticle, „sticle inversate".



III.30. Structura unei sticle pentru care *Y* este mai mic decît 2 (fără reţea spaţială).

Într-o sticlă normală (cu mult SiO_2) adausul unei cantităţi mici de Na_2O nu va provoca schimbări esenţiale, aşa după cum într-o sticlă cu mult MeO adausul unei cantităţi mici de SiO_2 nu va conduce la schimbări esenţiale.

Numărul mediu de tetraedri dintr-un lanţ se calculează cu relaţia:

$$\bar{n} = \frac{2}{2 - Y}$$

sau cu relaţia

$$\bar{n} = \frac{p}{100 - p}$$

unde p este conţinutul de SiO_2 în % M.

În tabelul III.7 este prezentată lungimea medie a lanţului în sticlele cu conţinut ridicat în oxizi metalici (după Stevels)

Tabelul III.7

Dependenţa între lungimea medie a lanţului şi conţinutul în SiO_2

p SiO_2 în % M	Y Numărul mediu de oxigeni puntaţi pe un poliedru	$\bar{n}$ Lungimea medie a lanţului
40,0	1,00	2,0
42,5	1,30	2,8
45,0	1,56	4,5
47,5	1,79	9,5
50,0	2,00	∞

Valorile parametrilor structurali *R.X.Y.* (cu ajutorul cărora se poate aprecia coeziunea reţelei) sînt valori teoretice. Singurul factor de care se ţine seama în calcule este compoziţia chimică a sticlei. De aceea valoarea reală a lui Y va fi întotdeauna diferită de cea calculată. Dintre factorii mai importanţi care influenţează valoarea lui Y amintim : poziţia ionilor intermediari în reţea, temperatura şi conţinutul de apă al sticlei.

Astfel, există un echilibru între poziţiile pe care le poate ocupa un ion intermediar (poziţia de formator sau de modificator de reţea) în reţeaua sticlei, care este deplasabil într-o parte sau în alta şi care nu poate fi apreciat cantitativ, prin calcule.

Ridicarea temperaturii determină ruperea punţilor Si—O—Si, fără a putea stabili o relaţie cantitativă între valoarea lui Y şi temperatură.

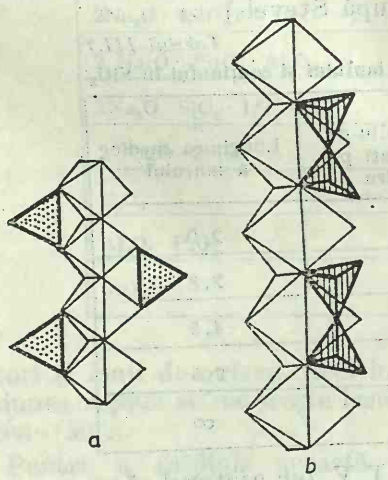
Încorporarea apei în reţeaua vitroasă, care are loc prin substituirea unui oxigen puntat cu două grupări OH^-, face ca Y real să fie întotdeauna mai mic decît cel calculat din compoziţia chimică.

O altă critică care s-a adus teoriei lui Zachariasen este legată de poziţia şi rolul care s-a atribuit ionilor modificatori de reţea în reţea. Astfel, s-a considerat că structura sticlei este determinată aproape exclusiv de ionii formatori de reţea, care alcătuiesc — prin legarea lor — o reţea de lanţuri silicioase cu o mare rigiditate. Ionii modificatori ocupă golurile acestei reţele rigide şi s-a neglijat coordinaţia lor.

Aceste păreri au în vedere datele obţinute de Bragg şi se verifică în cazul silicaţilor cristalini cu cationi de dimensiuni mici (Mg, Al etc.). Poliedrul de coordinaţie a acestor cationi cu oxigenul este un octaedru a cărui muchie este de circa 2,7—2,8 Å, deci comparabil ca mărime cu muchia unui tetraedru (2,55—2,8 Å). Prin legarea acestor tetraedri se formează diferite tipuri de reţele. În aceste condiţii modul de coordinare al cationilor modificatori este mai puţin important.

În schimb în silicaţii care conţin cationi modificatori mari (Ca, Na etc.) muchia poliedrului format de aceşti cationi cu oxigenul este mai

mare (3,8 Å) decît muchia tetraedrului de SiO_4 [92]. Acești poliedri mai mari vor forma prin legare lanțuri rigide pe care apoi se vor mula lanțurile silicioase. În aceste condiții rolul predominant în formarea structurii revine cationilor modificatori de rețea. Pentru a acoperi — ca mărime — muchia acestor poliedri mari, ia naștere gruparea Si_2O_7 (diorto-) care devine unitatea structurală a acestei structuri (fig. III.31).



III.31. Dispunerea tetraedrilor SiO_4 și a octaedrilor de oxigen în jurul cationilor mici (Bragg) (*a*) și dispunerea grupărilor Si_2O_7 (diorto) și a octaedrilor de oxigen în jurul cationilor mari (*b*).

Apariția unei structuri ca cea descrisă mai sus este posibilă mai ales în cazul sticlelor cu conținut redus de silice și cu conținut de cationi modificatori mari, sau cu conținut de cationi intermediari și de asemenea în cazul sticlelor denumite „inversate" de către Stevels.

O altă opinie critică are în vedere densitatea sticlelor. În general se consideră că dacă o substanță se poate consolida din topitură — prin răcire — atît pe cale vitroasă cît și pe cale cristalină, atunci datorită dezordinei structurale va avea o densitate mai mică în stare vitroasă. Totuși există cazuri care infirmă această regulă. Dintre acestea unele sînt prezentate în tabelul III.8 [92].

Tabelul III.8

Densitatea unor substanțe în stare cristalină și vitroasă

Compoziția	Densitatea		Volumul vidului		Creșterea $\frac{V_v - V_c}{V_v}$
	Sticlă	Cristal	Sticlă : V_v	Cristal : V_c	
SiO_2 (cristobalit)	2,203	2,27	0,4858	0,4702	3,5%
$SiO_2 \cdot Na_2O$	2,573	2,4	0,4595	0,4951	−7,2%
$3PbO \cdot 2SiO_2$	6,96	6,53	0,4497	0,4707	−4,5%
$2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$	2,955	2,944	0,3165	0,3187	−0,7%
$SiO_2 \cdot CaO$	2,898	2,905	0,4162	0,4141	0,5%
$SiO_2 \cdot MgO$	2,757	3,20	0,385	0,2849	3,5%
$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	2,382	2,61	0,4666	0,4161	12%
$SiO_2 \cdot Li_2O$	2,3357	2,52	0,4051	0,3291	23%

Diferența de densitate între substanța cristalizată și cea în stare vitroasă depinde în mare măsură de condițiile de răcire ale sticlei, respectiv de antecedentele termice ale sticlei.

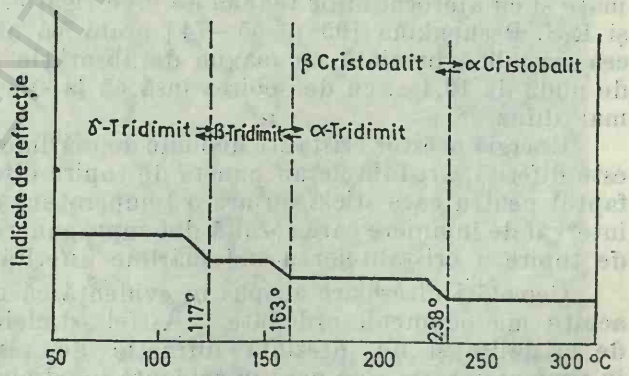
Majoritatea criticilor care s-au adus teoriei lui Zachariasen contestă caracterul complet dezordonat al rețelei vitroase, cel puțin la temperatură joasă. S-ar părea că teoria rețelelor dezordonate — așa cum a fost propusă de Zachariasen — este potrivită mai ales pentru sticla de SiO_2 la care creșterea rapidă a viscozității cu temperatura frînează orice proces de ordonare. În aceste condiții posibilitățile de extindere ale acestei teorii sînt foarte limitate.

III.4.2. Teoria cristalitelor

Teoria cristalitelor a fost enunțată în 1921 de către Lebedev [93] și de-a lungul a peste 30 de ani s-a confruntat cu teoria rețelelor dezordonate a lui Zachariasen. Concepțiile formulate de Lebedev și de alți cercetători ruși (școala rusă) au fost completate după 1930 de Randall, Rooksby și Cooper [94]. Conform acestei teorii sticla este considerată — în esență — ca fiind constituită dintr-un ansamblu de microcristale de silice și de silicați, care pot fi mai mult sau mai puțin deformate. Aceste formațiuni microcristaline, de dimensiuni foarte mici (sub 20 Å), au fost denumite de Lebedev cristalite.

Delimitarea între aceste mici domenii (cristalite) și domeniile dezordonate limitrofe a fost considerată de către Lebedev a fi bruscă. Cercetările ulterioare (alcătuind ceea ce s-a denumit teoria cristalitelor modificată) au arătat însă că trecerea de la un domeniu ordonat la altul dezordonat se realizează în mod difuz și treptat. Astfel Y. N. Andreev contestă existența unei frontiere nete între cele două domenii, preconizînd o trecere gradată [95 p. 223—227]. În locul termenului de cristalite, sau microeterogenități, Andreev preferă pe cel de microneuniformități.

Prezența cristalitelor i-a fost sugerată lui Lebedeev de variația bruscă a indicelui de refracție pe care o suferă sticla de silice la încăl-



III.32. Variația indicelui de refracție a sticlei de silice cu temperatura.

zire — în apropierea temperaturii de 575°C și pe care a atribuit-o transformării cuarțului β în cuarț α.

Discontinuități în variația indicelui de refracție cu temperatura au mai fost observate și de N. A. Tudorovskaya [95 p. 146—151] în domeniul de temperatură sub 300°C (fig. III.32). Aceste discontinuități

au fost atribuite transformării tridimitului γ în β şi în α şi de asemenea transformării cristobalitului β în cristobalit α.

Modificări similare ale indicelui de refracţie au fost observate şi în sticlele silicatice şi ele au fost atribuite silicei nelegate în silicaţi (silicea liberă) din aceste sticle. Această atribuire este justificată şi de faptul că pe măsură ce conţinutul în SiO_2 este mai mare în aceste sticle şi deci cu cît cantitatea de silice liberă este mai mare, cu atît modificările amintite sînt mai evidente. Ipoteza cristalitelor a fost adoptată şi de Porai Koshits pentru a interpreta rezultatele studiilor bazate pe difracţie RX la unghiuri mici [95 p. 26—35]. Pe baza datelor obţinute, acest cercetător pune în evidenţă în sticlele silico-sodice existenţa a două structuri diferite: structura dioxidului de siliciu vitros şi a silicatului de sodiu vitros.

În aceste condiţii, sticlei trebuie să i se atribuie un caracter eterogen (ca structură şi compoziţie chimică) şi nu un caracter omogen aşa cum a fost propus de Zachariasen.

Pe baza acestor consideraţii s-au alcătuit modele structurale, dintre care cel pentru sticla de SiO_2 şi cel pentru sticla silicosodică sînt prezentate în figurile III.33 şi III.34.

În ambele figuri se observă mici domenii în care repetarea modelului structural se face în mod ordonat (zonele mai întunecate) şi zone cu structură complet dezordonate (zonele albe).

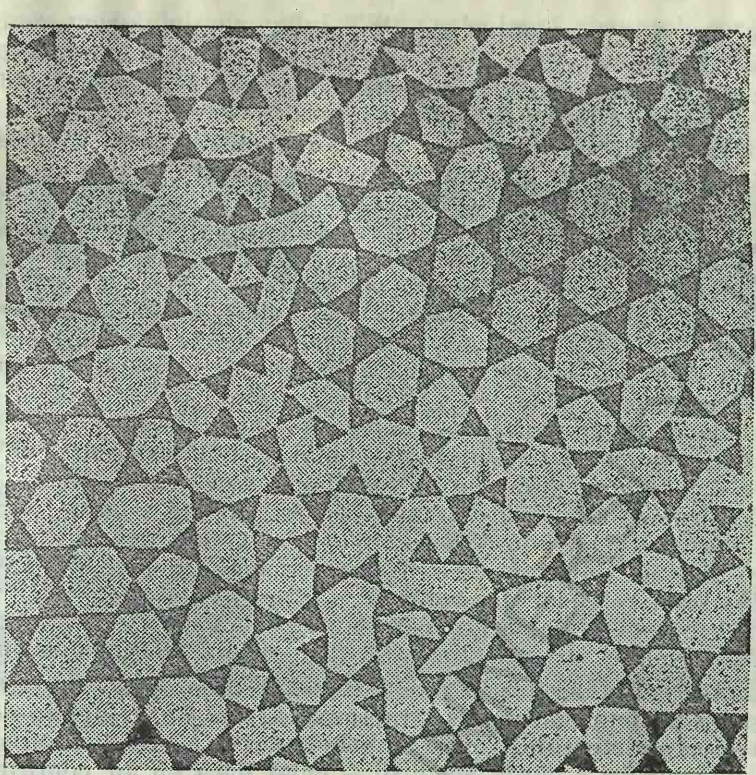
Deosebirea dintre silicea cristalină şi cea vitroasă ar consta doar în mărimea cristalelor, c re în primul caz este de cîteva mii de angstromi, în timp ce în cel de al doilea caz între 5—20 Å. Deoarece mărimea unei celule elementare este de circa 7 Å, este evident că în cazul silicei vitroase nu poate fi vorba de o repetare a motivului structural pentru a forma o structură reticulară, în schimb această repetare regulată este posibilă în cazul silicei cristaline. Această diferenţă între cele două structuri, în care există acelaşi motiv structural, a fost pusă în evidenţă prin difracţie cu raze X. Astfel poziţia maximului principal (în spectru de raze X) este apropiată la silice vitroasă (4,35 Å) de cea pentru cristobalit (4,05 Å) cu deosebire însă că spectrul pentru SiO_2 vitros este mai difuz.

Concluziile obţinute cu ajutorul difracţiei de raze X au fost confirmate şi cu ajutorul altor tehnici de investigaţie. Astfel V. A. Florinskaia şi R.S. Pechenkina [95 p. 55—74] arată că atît silicea vitroasă cît şi cea cristalină prezintă un maxim de absorbţie în infraroşu la lungimea de undă de 12,4 μ, cu deosebirea însă că la silicea vitroasă spectrul este mai difuz.

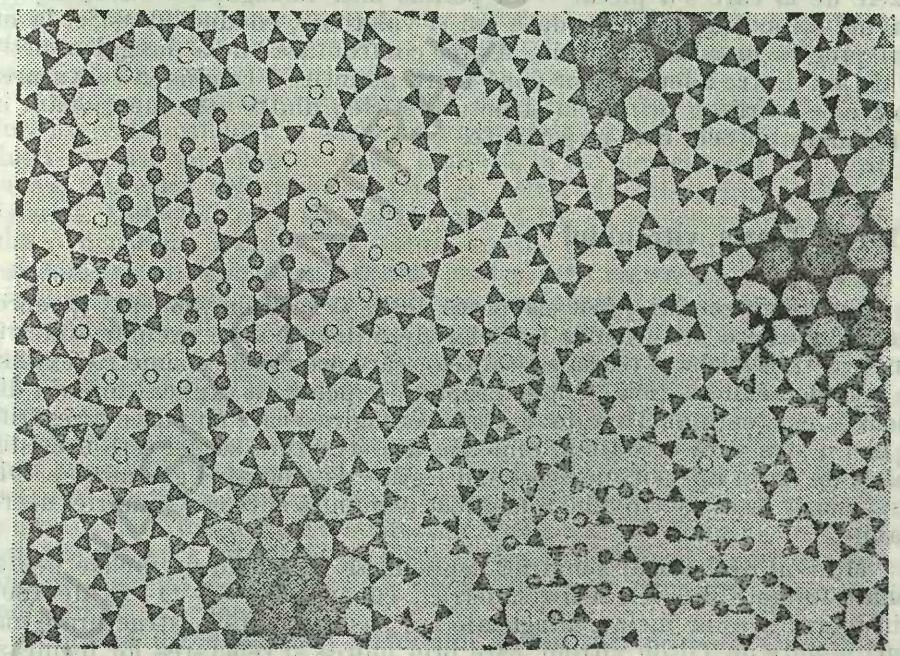
Energia acestor cristalite depinde de mărimea lor şi deoarece aceasta este diferită, cristalitele au puncte de topire diferite. Aceasta ar explica faptul pentru care sticla nu are o temperatură de topire definită, ci un interval de înmuiere care rezultă din suprapunerea unui număr de puncte de topire a cristalitelor avînd mărime diferită.

Cercetări ulterioare au pus în evidenţă că nu toate sticlele prezintă aceste microdomenii ordonate. Astfel sticlele obişnuite sînt lipsite de cristalite şi nu prezintă difracţie de raze X la unghiuri mici, în timp ce aceasta este pusă în evidenţă în sticlele despre care se ştie — din alte determinări — că sînt neomogene.

Totodată progresele care s-au realizat în legătură cu explicarea procesului de separare a microfazelor au condus la concluzia că şi în cazul cînd în sticlă există formaţiuni structurale corespunzător unor compuşi chimici, acestea nu trebuie identificate ca cristalite, aşa cum s-a procedat



III.33. Modelul structurii sticlei de cuarț conform teorici lui Lebedev.



III.34. Modelul structurii sticlei silico-sodice de compoziție $Na_2O.2SiO_2$ după Porai — Koshits.

multă vreme. În urma acestor precizări numărul aderenților teoriei cristalitelor a suferit o continuă diminuare. Chiar și Lebedev arată, în lucrările apărute după 1940, că nu există o diferență esențială între teoria cristalitelor și teoria rețelelor dezordonate.

Astăzi se știe că structura sticlelor depinde — așa după cum s-a dovedit — nu numai de compoziția chimică, ci într-o foarte mare măsură de condițiile de răcire ale topiturii. În condițiile unei răciri cu viteză foarte mare este posibil să ia naștere o structură avînd un grad mare de dezordine, ca cea preconizată de teoria rețelelor dezordonate. Dimpotrivă, o răcire mai lentă ar putea favoriza apariția unor zone cu o ordine apropiată de cea preconizată de teoria cristalitelor. Astfel numeroase studii au pus în evidență existența unor structuri granulare, necristaline, în intervalul de la 10 la 100 Å, care a fost considerată de unii autori drept structură precristalină.

Ambele teorii nu reușesc să explice în mod satisfăcător o serie de rezultate experimentale. De aceea pare mai posibilă existența unei structuri care să posede un caracter intermediar între teoria cristalitelor și cea a rețelelor dezordonate. Cele mai multe păreri converg — azi — spre ideea conform căreia sticlele adevărate ar avea o structură mai puțin ordonată decît cea indicată de teoria cristalitelor, dar mai ordonată decît cea propusă de teoria rețelelor dezordonate.

Avînd în vedere marea diversitate a tipurilor de sticlă este imposibil de a găsi un model structural care să fie potrivit tuturor acestor sticle.

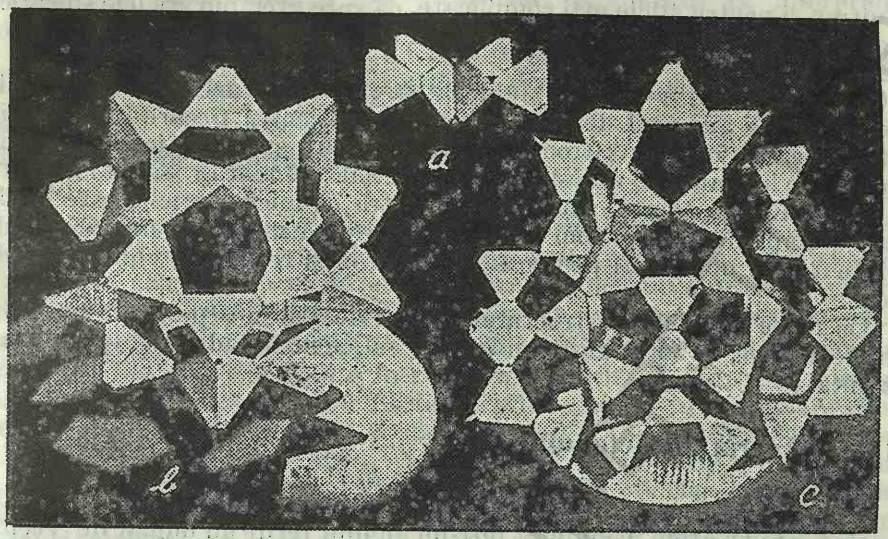
Teoria cristalitelor (ca și cea a rețelelor dezordonate de altfel) nu au reușit să propună un model structural care să fie în deplin acord cu rezultatele experimentale. Totuși ambele teorii au meritul că au stimulat o serie de cercetări a căror concluzii — chiar dacă nu au confirmat ipotezele de la care s-a plecat — au permis însă îmbogățirea cunoștințelor privind structura sticlei cu date noi și valoroase, conducînd astfel la un real progres în acest domeniu. Astfel confruntarea de-a lungul a peste 30 de ani dintre adepții celor două teorii amintite a condus la conturarea unor alte teorii cu privire la structura sticlei, dintre care menționăm în continuare pe cele mai importante.

III.4 3. Teoria vitronului

Teoria vitronului a fost elaborată de L. W. Tilton [96—98] și reprezintă o mediere între teoria rețelelor dezordonate care exclude simetria din structura sticlei și teoria cristalitelor care presupune o simetrie extinsă pe mici domenii în sticlă. Tilton propune — pentru a explica simetria din sticlă — existența unei axe de simetrie pentagirică care nu poate fi regăsită în nici o structură cristalină. Simetria din structura sticlei este necristalină și de ordin inferior, nerespectînd legile cristalografiei geometrice. Din acest motiv teoria vitronului a mai fost denumită și teoria simetriei necristaline.

Motivul de bază al simetriei pentagonale îl constituie inelele pentagonale formate din tetraedrii simetrici, cu unghiuri Si—O—Si de 180°. Din unirea acestor inele pentagonale iau naștere unități structurale mai mari numite de Tilton vitroni, care prin unirea și repetarea lor formează rețele tridimensionale (fig. III.35).

Pe baza modelului vitronului, Tilton calculează distanțele care există între straturile de atomi ce se situează în jurul ionilor de siliciu și găsește valori apropiate de cele determinate prin difracție de raze X asupra distribuției radiale a densității electronilor. Rezultă deci că datele dobîndite prin difracție de raze X pot servi în aceeași măsură două teorii structurale



III.35. Model pentru formarea vitronilor lui Tilton : a = unitatea (inel) pentagonală de bază ; b = unitatea vitron, văzută în lungul unei axe de simetrie de ordinul cinci ; c = legarea vitronilor între ei.

diferite (sau chiar mai multe), dovedindu-și astfel limita folosirii lor. Din acest motiv este necesar ca rezultatele obținute prin difracție de raze X să fie completate cu cele obținute prin alte metode.

Ordonarea unităților structurale după o axă de simetrie de ordinul cinci nu poate conduce la formarea unei rețele infinite. Extinderea rețelei (după criterii de simetrie) este limitată, la un moment dat, de distorsiunea, respectiv deformarea rețelei și astfel de dispariția ordinii la distanță. Defectele care iau naștere astfel fac ca structura ce rezultă să aibă o densitate scăzută. Existența acestor defecte în rețeaua sticlei a fost folosită la explicarea faptului pentru care rezistența la întindere a sticlei este cu mult mai mică decît cea preconizată prin calcul. Prezența acestor defecte (distorsionări) ar determina o anumită slăbire a legăturilor dintre vitroni, în raport cu legăturile din interiorul vitronului. În felul acesta se explică și faptul pentru care fibrele de sticlă care au un diametru foarte mic au rezistența la întindere cu mult mai mare decît obiectele din aceeași sticlă dar cu secțiunea transversală mai mare. La suprafața fibrei de sticlă, între vitroni se pot stabili legături puternice, deoarece cerințele pentru realizarea unor legări tridimensionale sînt mai puțin riguroase, datorită existenței suprafeței libere. Îndepărtîndu-ne de la suprafața fibrei înspre interiorul ei, forța de legătură intervitronică va scădea, pînă ce distanța de la suprafață devine mare în raport cu dimensiunile unei unități vitronice.

Pornind de la modelul vitronului Tilton mai propune o explicație pentru anomalia dilatării termice pe care o prezintă sticla de cuarț, precum

și pentru diferența care există între permeabilitatea acestei sticle pentru argon în comparație cu cea pentru neon.

La început Tilton folosește modelul vitronului pentru explicarea structurii doar a unor sticle simple, ca spre exemplu sticla de SiO_2 și cea de B_2O_3 [96]. În lucrările sale ulterioare [97—98], Tilton extinde conceptul de vitron și pentru sticle mai complicate, ca spre exemplu sticlele silicatice alcaline binare, explicînd dilatarea termică a acestora și stabilitatea lor chimică.

Astfel, pentru a explica stabilitatea chimică a acestor sticle, se ia în considerare numărul de oxigeni nepuntați pentru fiecare vitron. Din motive sterice, într-un vitron pot exista unul sau doi ioni O^{2-} cînd numărul de ioni alcalini nu este mai mare decît : 10 ioni Li^+ sau 6 ioni Na^+, sau 4 ioni K^+. În aceste condiții stabilitatea chimică a sticlei este bună. Adausul suplimentar de ioni alcalini determină creșterea numărului de ioni de oxigen nepuntați pentru fiecare vitron și rezistența chimică scade intens.

Cu toate că modelul structural propus de Tilton a permis explicarea unor fenomene, el nu a găsit un număr suficient de aderenți pentru a-l dezvolta.

III.4.4. Teoria structonului

Teoria structonului a fost elaborată de M. L. Huggins [99]. Un structon este un atom înconjurat într-un anumit fel de un număr de vecini, care se găsește într-un mediu amorf. Astfel în sticla de silice, în care există numai oxigeni puntați, există două feluri de structoni: Si(4O) și O(2Si). În sticla silico-sodică, în care apar și oxigeni nepuntați, există următorii structoni: Na(6O), O(2Si, Na) și O(Si, 3Na). Adausul de Na_2O în sticla de SiO_2 determină creșterea numărului de oxigeni nepuntați și scăderea numărului structonilor O(2Si).

Structonul nu trebuie confundat cu un compus chimic.

Numărul structonilor care pot exista într-un sistem depinde de compoziția chimică și se calculează cu relația:

$$S = C + F + 2$$

unde:

S = numărul de tipuri de structoni care pot exista într-un sistem;

C = numărul componenților din sistem

F = numărul gradelor de libertate.

Astfel în sistemul Na_2O-SiO_2 sînt posibile următoarele cinci tipuri de structoni ($C = 2$ iar $F = 1$)

Si(4O) Na(6O) O(2Si); O(2Si, Na) O(Si, 3Na)

La formarea structonilor se respectă regula după care într-un mic volum trebuie să fie cît mai puține sarcini excedentare.

Dependența între compoziția chimică și grupurile speciale de structoni existenți în sticlă se poate observa, după Huggins, pe curbele compoziție-proprietate. Astfel segmentele de linie dreaptă de pe aceste curbe reprezintă domeniile de compoziție în care există un anumit tip de structoni, iar apariția unui cot al curbei marchează compoziția de la care începe

schimbarea tipului de unităţi constitutive din sticlă, respectiv schimbarea tipului de structoni.

Pe baza modelului propus, Huggins calculează densitatea şi unele constante optice ale sticlei pornind de la compoziţia ei şi găseşte o bună corespondenţă între datele lui şi cele obţinute de alţi autori [100—102].

Teoria structonului a fost de asemenea folosită la interpretarea structurii sticlelor boratice din sistemul $Na_2O—B_2O_3$ [103].

Totuşi şi această teorie nu a putut fi folosită decît într-un număr limitat de cazuri, ceea ce a împiedecat dezvoltarea ei ulterioară.

III.4.5. Teoria micelelor

Creatorul acestei teorii a fost Taro Moriya [104]. Odată cu începerea răcirii topiturii şi deci odată cu scăderea agitaţiei termice, începe — după Moriya — separarea microfazelor. Sticla ar fi constituită dintr-un ansamblu de microfaze, care îi conferă acesteia un caracter microeterogen.

Micelele au o constituţie „amorfă" nesimetrică şi sînt înconjurate de ioni. Ele sînt constituite într-un aranjament atomic particular şi au compoziţia chimică definită. Astfel de micele pot fi (în formulare stoechimetrică): $Na_2O \cdot SiO_2$, $Na_2O \cdot 2SiO_2$, $Na_2O \cdot 4SiO_2$, SiO_2 în sistemul $Na_2O—SiO_2$ sau $Na_2O \cdot SiO_2$, $Na_2O \cdot 2SiO_2$, $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$, $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ în sistemul $Na_2O—Al_2O_3—SiO_2$. Micelele sînt polimeri ai compuşilor simpli de mai sus. Gradul lor de polimerizare (dimensiunea lor) şi numărul micelelor dintr-un sistem depind de antecedentele termice ale sticlei. Astfel cînd viteza de răcire (a topiturii) este mare, posibilitatea de creştere a micelelor este redusă, iar în sticlele recoapte (în condiţii de răcire lentă) ele pot atinge dimensiuni mari. În condiţiile unei temperaturi constante, dimensiunea micelelor variază cu timpul.

În funcţie de ansamblul condiţiilor de geneză, micelele pot avea diferite forme: lanţuri liniare, plane sau sfere.

Moriya stabileşte relaţii de calcul pentru viteza de creştere a acestor micele şi de asemenea pentru valoarea unor proprietăţi. Rezultatele obţinute prin calcul au fost în acord cu cele obţinute pe cale experimentală. El consideră că toate modificările proprietăţilor sticlei sînt determinate de schimbarea mărimii şi distribuţiei micelelor.

III.4.6. Teoria structurii polimere

În conformitate cu această teorie sticla poate fi considerată ca un amestec eterogen de polimeri tridimensionali, bidimensionali, liniari şi monomeri.

Sticla trebuie considerată un polimer anorganic, format prin unirea tetraedrilor de SiO_4 prin punţi de oxigen în lanţuri, inele sau pentru a forma structuri tridimensionale.

Structura sticlelor silicatice poate fi imaginată ca fiind formată din lanţuri (de tetraedri) mai mult sau mai puţin paralele, care din loc în loc sînt unite prin punţi de oxigen. În această structură se disting legăturile dintre tetraedrii aceluiaşi lanţ care sînt legături puternice şi legăturile dintre lanţurile apropiate, care sînt legături mai slabe.

Procesul de formare al polimerilor se realizează în timpul solidificării topiturilor, iar cel de depolimerizare se realizează prin încălzirea sticlei. Procesul de depolimerizare se inițiază, la temperaturi relativ mai joase, prin ruperea legăturilor mai slabe dintre lanțuri și se desăvîrșește la temperaturi superioare celei de topire, cînd se rup și legăturile dintre tetraedrii aceluiași lanț. Procesul depolimerizării este intensificat prin creșterea conținutului de oxizi alcalini sau alcalino-teroși, a căror prezență duce la ruperea lanțurilor, prin creșterea numărului de oxigeni nepuntați. Cînd raportul O : Si ajunge egal cu 4 depolimerizarea este totală, locul lanțurilor de tetraedri fiind luat de grupele insulare de $[SiO_4]$, respectiv de ortosilicat alcalin.

În mod analog se comportă și polimerii organici la adausul unor oxizi alcalini și la ridicarea temperaturii.

Ipoteza structurii polimere este printre cele mai vechi ipoteze cu privire la structura sticlei și de-a lungul a peste 40 ani ea a fost îmbogățită de numeroși autori [105—108]. Ea a fost aplicată cu succes și la interpretarea structurii sticlelor borice și fosfatice [109—111].

Un aport cu totul deosebit la dezvoltarea acestei teorii, prin bogate contribuții originale, a adus prof. Petru Baltă de la Institutul Politehnic din București [112—117]. În aceste lucrări se arată rolul structural al distribuției polimerilor și influența distribuției polimerilor asupra proprietăților sticlei, influența condițiilor de topire asupra procesului de separare a fazelor, posibilitatea calculării proprietăților sticlelor și a topiturilor pe baza distribuției polimerilor și posibilitatea aplicării acestei teorii în tehnologia de fabricație a sticlei.

În esență se consideră că structura sticlei rigide, cît și a sticlei în stare de topitură este caracterizată de polimeri avînd grad de polimerizare și pondere diferită. Prezența acestor polimeri — diferiți — îi conferă sticlei rigide un caracter microeterogen.

Structura și proprietăților sticlelor sînt în strînsă corelație și deci dependență de speciile polimere existente și de distribuția lor. Distribuția polimerilor este un parametru structural propriu stării vitroase, care poate fi corelat cu proprietățile sticlei.

Pornind de la curbele de distribuție ale polimerilor s-a stabilit o metodă de calcul originală a proprietăților sticlei în stare rigidă. Confruntarea datelor obținute prin calcul, cu cele obținute pe cale experimentală și prezentate în literatura de specialitate, au confirmat pe deplin valabilitatea metodei propuse, deschizînd astfel noi perspective în studiul structurii și proprietăților sticlei, cu implicații largi în procesul de fabricare al sticlei.

În continuare se va explica procesul de dezordonare al structurii de polimeri la ridicarea temperaturii [4].

Astfel, dacă ne referim la SiO_2 care poate fi considerat cazul unui polimer tridimensional, este de așteptat ca concentrația defectelor structurale să fie mică și să crească puțin cu ridicarea temperaturii, datorită energiei ridicate a legăturilor chimice afectînd zone mici ce cuprind doar sute de atomi. Viscozitatea se menține ridicată chiar și peste temperatura lichidus.

Se consideră că dispariția ordinii din această structură la ridicarea temperaturii poate avea următoarele cauze: modificarea valorii unghiurilor Si—O—Si și chiar ruperea unor punți Si—O—Si (peste temperatura lichidus); pierderea unor atomi de oxigen din structură; dislocarea unor

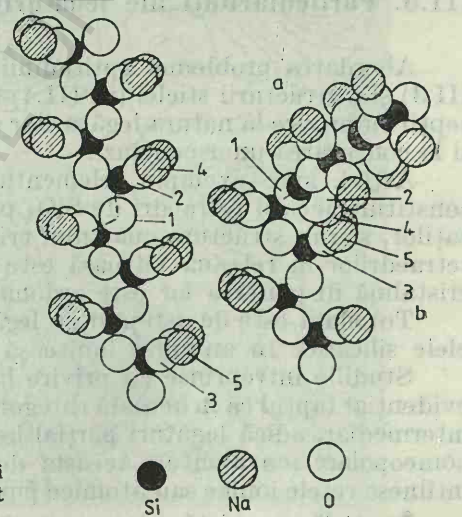
tetraedri din unele cicluri (tendința de ciclizare fiind pronunțată în cazul silicaților, ciclurile fiind de obicei formate din cîte șase tetraedri), precum și modificarea cifrei de coordinație a unor atomi de siliciu.

În cazul bisilicatului, care este un polimer bidimensional, distingem două feluri de legături: mai tari, care leagă tetraedrii din același strat, și mai slabe, dintre straturile de tetraedri, legate între ele prin coordinarea ionilor alcalini. Acestea din urmă se rup primele, la topirea bisilicatului, permițînd deplasarea straturilor, ceea ce explică scăderea temperaturii de topire și a viscozității topiturii cînd se adaugă oxizi alcalini la SiO_2. Procesul de depolimerizare se intensifică odată cu creșterea temperaturii.

Alături de defectele amintite în cazul anterior, mai pot apărea — în cazul polimerilor bidimensionali — fragmentarea și înfășurarea complexă a foilor de tetraedre.

În cazul polimerilor liniari, dezordonarea structurii se mai poate realiza și prin rotirea și îndoirea unei părți din lanț. În fig. III.36, este prezentată rotirea cu 90° a unui lanț de tetraedri de SiO_4 în jurul legăturii notată cu 1 în figură. Rotirea lanțului poate determina schimbarea coordinării ionilor de sodiu și apariția unor tensiuni în interiorul lanțului, datorită schimbului de poziție a unor atomi (oxigenii notați cu 2 și 3 și ionii de sodiu notați cu 4 și 5 în fig. III. 36), tensiuni care conduc la modificarea unghiurilor legăturilor implicate [118 — 119]. Îndoirea lanțului poate cauza apariția unor goluri structurale ca cele notate cu *a* și *b* pe aceeași figură.

Modificările de structură semnalate în cazul polimerilor anteriori (variația unghiurilor Si—O—Si, rotația și îndoirea lanțurilor de tetraedri



III.36. Efectul rotației în jurul unei legături în cazul unei molecule ipotetice de metasilicat cu 8 atomi de siliciu.

etc.) sînt toate posibile datorită maleabilității legăturilor σ care formează punțile dintre tetraedrii de SiO_4.

Rezultatele deosebit de promițătoare obținute prin aplicarea teoriei structurii polimere la studiul structurii sticlelor justifică pe deplin interesul tot mai mare al cercetătorilor pentru această teorie.

O altă încercare remarcabilă de a explica structura și proprietățile sticlelor a fost făcută de J. D. Mackenzie [120] care acordă — în acest sens — o importanță deosebită compoziției chimice. Astfel în sticlele

silicatice cu un conținut de pînă la 10 % M oxizi alcalini, structura topiturii este constituită dintr-o rețea dezordonată de tetraedri de SiO_4 și din macroanionii de tipul $(Si_{32}O_{68})^{8-}$ sau $(Si_{24}O_{51})^{6-}$. Mișcarea acestor grupări structurale mari fiind dificilă, viscozitatea topiturii este mare.

Dacă conținutul în oxizi alcalini crește pînă la 33 % M, $(Na_2O \cdot 2SiO_2)$, rețeaua tetraedrică se fragmentează, iar macroanionii indicați anterior sînt transformați în anioni ciclici de tipul $(Si_6O_{15})^{6-}$ și $(Si_8O_{20})^{-8}$ dispuși în mod dezordonat.

Creșterea în continuare a conținutului de oxizi alcalini pînă la 50 %M, $(Na_2O \cdot SiO_2)$, determină în continuare fragmentarea elementelor structurale, rezultînd anioni inelari mici de tipul $(Si_3O_9)^{6-}$ și $(Si_4O_{12})^{8-}$.

Scăderea dimensiunii elementelor structurale, la creșterea conținutului în ioni alcalini, determină concomitent o creștere a mobilității acestor grupări, care atinge un maxim pentru un conținut de circa 66 %M Na_2O, cînd se formează tetraedrii izolați de ortosilicat $(2Na_2O \cdot SiO_2)$ respectiv anioni de acid ortosilicic.

Cu cît structura topiturii devine mai fragmentată și mai afînată, cu atît și mobilitatea ionilor alcalini din golurile rețelei devine mai mare.

Ipoteza formulată de J. D. Mackenzie (denumită și teoria ionică a structurii sticlei) permite o explicație satisfăcătoare pentru variația viscozității la adausul de oxizi alcalini, ca și pentru variația altor proprietăți cu compoziția chimică, aducînd astfel și ea un aport valoros la înțelegerea stării vitroase.

III.5. Particularități ale legăturii chimice în sticle cu SiO_2

Abordarea problemei aptitudinii substanțelor de a forma sticle (în III.3) și a structurii sticlei (în III.4) a permis reliefarea principalelor concepții cu privire la natura legăturilor chimice din sticle, la rolul lor precum și la conturarea unor concluzii.

Astfel, spre exemplu, elementul structural din sticlele cu SiO_2 îl constituie aceiași tetraedri de SiO_4 pe care îi regăsim și în structura silicaților, sau în structura cuarțului cristalizat, cu deosebirea că dispunerea tetraedrilor în rețeaua vitroasă este dezordonată, în timp ce în rețeaua cristalină dispunerea lor este ordonată.

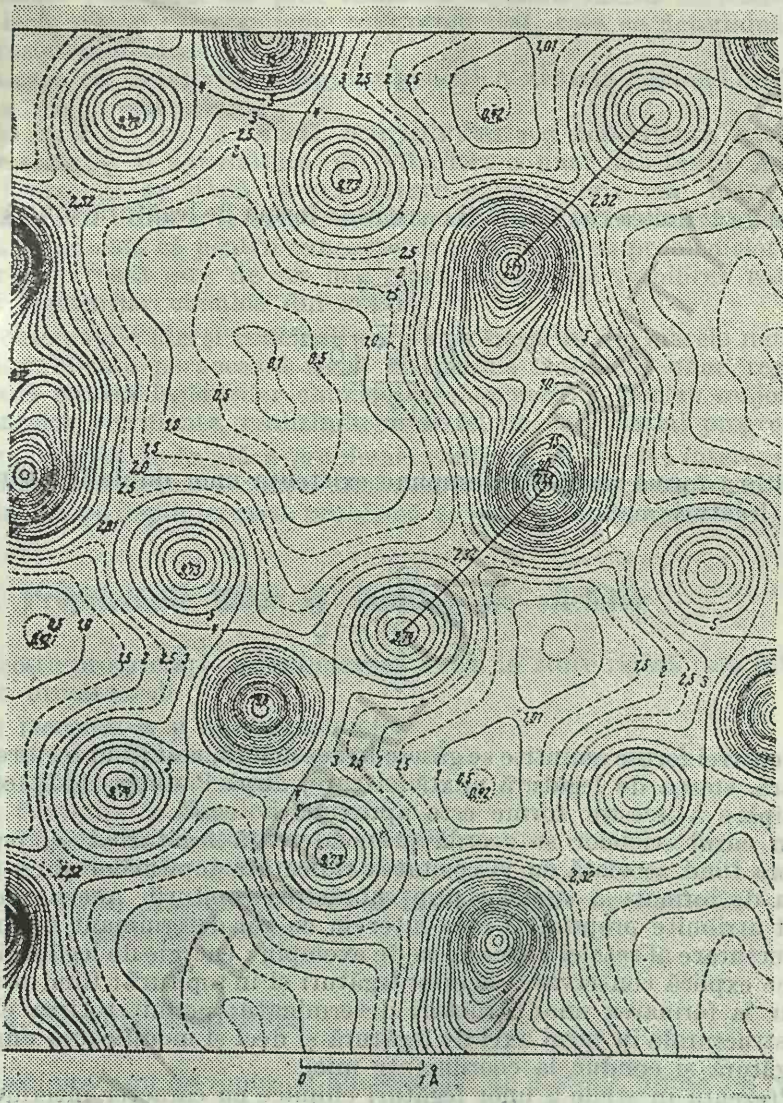
Totodată este de așteptat ca legăturile chimice care se găsesc în sticlele silicatice în anumite limite să fie asemănătoare celor din silicați.

Studiile întreprinse cu privire la legăturile care există în silicați au evidențiat faptul că în această categorie de compuși apar legături cu caracter intermediar, adică legături parțial heteropolare (electrovalente) și parțial homeopolare (covalente). Aceasta deoarece în structura silicaților nu se întîlnesc rețele ionice sau atomice pure, ci forme intermediare [123—124].

În sticlă nu există o trecere netă, ci o trecere treptată între legătura electrovalentă și cea covalentă. Dealtfel se poate afirma că în general în substanțele care formează sticle nu se întîlnesc legături pure, numai de un anumit tip.

Caracterul intermediar al legăturilor este bine redat în fig. III.37 [125] care reprezintă o diagramă a distribuției densității electronice în cristalul de cuarț. Pe baza scării electronegativității a lui Pauling s-a dedus — prin calcul — că în SiO_2 legăturii ionice îi revine circa 50 % și legăturii covalente circa 50 %.

Curbele concentrice din această figură reprezintă proiecția sferelor de egală densitate electronică din jurul nucleului atomului respectiv. Existența tetraedrilor de SiO_4 este ușor observabilă (în proiecție) în partea din stînga — jos a figurii și de asemenea este observabil caracterul inter-

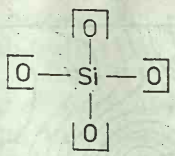


III.37. Repartiția densității de electroni în cristalul de cuarț.

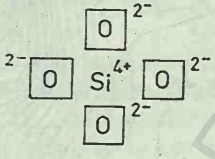
mediar al legăturilor. În partea din dreapta — sus a figurii, densitatea înaltă de electroni apare datorită proiecției a doi ioni de siliciu și a doi ioni de oxigen care nu coincide în întregime, neavînd astfel nici o semnificație.

Un model al legăturilor chimice în silicați a fost elaborat de Noll[126] care utilizează reprezentările prin structuri limită caracteristice metodei legăturii de valență. Atomul de siliciu are un orbital hibrid sp^3, ofe-

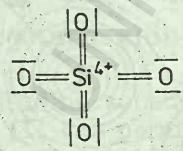
rind patru direcții de legătură spre colțurile tetraedrului. Cu orbitalii p ai oxigenului se formează astfel legături covalente σ, care reprezintă primul caz limită posibil pentru legătura Si—O.



Cel de al doilea caz limită îl constituie forma de legătura ionică pură :



Ultima formă posibilă presupune existența unor duble legături, respectiv legături π.



Cele trei forme amintite se găsesc în rezonanță, rezultînd o stare intermediară, starea de legătură mixtă în care, după Pauling [127], cota de participare a acestor forme este aproximativ egală.

În cazul sticlelor se acordă preponderență legăturilor σ, prezența acestora fiind asociată cu viscozitatea ridicată a topiturilor și cu posibilitatea de formare a sticlelor prin subrăcirea topiturii. Acestor legături le sînt atribuite proprietăți care intervin cu rol determinant în procesul de structurare al rețelei vitroase, ca de exemplu : energie de legătură mare, ceea ce explică conservarea acestor legături și în topitură; fiind orientate conduc la formarea unor structuri determinate; permit rotirea elementelor structurale în jurul axei de legătură și deci și modificarea unghiului de legătură și conduc la coordinanțe mici.

Prezența în sticle a unor legături chimice cu caracter intermediar a fost folosită pentru prima oară de A. G. Smekal (în 1942), drept un criteriu pentru substanțele capabile de a forma sticle. Smekal subliniază caracterul parțial ionic și parțial covalent al legăturilor chimice din oxizii formatori de sticlă. În conformitate cu concepția lui Smekal, răcirea rapidă a topiturii determină formarea unei rețele cu un aranjament dezordonat al atomilor, ceea ce contravine posibilității existenței unor legături avînd lungime și unghiuri definite. Se exclude astfel eventualitatea existenței atît a unei legături pur covalente cît și a unei legături pur ionice sau a legăturii metalice.

Existența unei legături mixte a fost folosită de A. Dietzel pentru a explica anomalia observată în legătură cu dilatarea sticlei de cuarț. Astfel într-un anumit domeniu de temperatură, la răcire, sticla de cuarț se dilată, iar la încălzire sticla devine mai rezistentă.

Dietzel presupune că prin încălzire legătura mixtă se transformă într-o legătură cu caracter ionic mai pronunțat, ceea ce determină creșterea rezistenței mecanice.

În ceea ce privește tăria legăturii chimice, aceasta depinde de natura chimică a componenților.

Așa cum s-a arătat, K. H. Sun stabilește o dependență între tăria acestor legături și aptitudinea de vitrifiere a unor substanțe. Astfel la oxizii formatori de sticlă tăria legăturii chimice este mai mare decît 80 kcal/mol în timp ce la oxizii modificatori de rețea este sub 35 kcal/mol.

Fără îndoială că pentru cunoașterea și înțelegerea problemelor legate de starea vitroasă este de cea mai mare importanță stabilirea naturii și rolului legăturilor chimice din sticle.

Numeroasele idei și concluzii care s-au desprins din marele număr de lucrări publicate pe această temă au permis stabilirea unor reguli cu privire la natura legăturilor chimice care se verifică pentru majoritatea substanțelor vitrifiante, realizîndu-se astfel un substanțial progres.

Importanța deosebită a problemei continuă să suscite interesul și să polarizeze în continuare atenția unui număr mare de cercetători, în efortul de a elucida pe deplin această problemă de interes fundamental.

III.6. Proprietățile fizice și chimice ale sticlelor

Aceste proprietăți caracterizează sticla în stare rigidă (sau întărită) și sînt următoarele:

1) Densitatea și duritatea sticlei
2) Proprietățile mecanice ale sticlei
3) Proprietățile termice ale sticlei
4) Stabilitatea chimică a sticlei
5) Proprietățile electrice ale sticlei
6) Proprietățile optice ale sticlei

Majoritatea proprietăților sticlei în stare rigidă se pot calcula — orientativ — cu regula aditivității.

III.6.1. Regula aditivității

Dacă procesul de topire al amestecului de materii prime s-a realizat în condiții corecte, rezultă — în principiu — o sticlă omogenă. Condiția de omogenitate este îndeplinită atunci cînd probe diferite, dar din aceeași sticlă, vor avea aceeași compoziție chimică și aceleași proprietăți. Datorită omogenității ei, proprietățile sticlei pot fi calculate cu ajutorul regulii aditivității. Din acest motiv, în tratarea în continuare a proprietăților sticlei, se va face o dezvoltare largă a acestei proprietăți care rămîne ca o caracteristică a acestei stări. Această regulă care se bazează pe compoziția oxidică a sticlei permite un calcul rapid al proprietăților aditive, rezultatele fiind afectate însă de erori, uneori mai mici, alteori mai mari.

Precizia care se realizează prin calculul aditivității este suficientă — — de cele mai multe ori — pentru sticlele obișnuite (cele silicatice, respectiv silico-calco-sodice) dar este insuficientă pentru sticlele cu o compoziție mult diferită de cea obișnuită, sau pentru sticlele speciale, nesilicatice. În acest caz valoarea proprietăților se determină numai prin măsuri directe.

Modificările de compoziție care se fac la sticlele obișnuite (silicatice) nu sînt mari și nu afectează în mod sensibil proporționalitatea dintre schimbarea de compoziție și schimbarea de structură. Din acest motiv în cadrul acestui capitol ne vom referi mai ales la această categorie de sticle. Diferențele între valorile calculate și cele măsurate apar datorită următoarelor cauze:

— nu se ține seama de influența reciprocă a diferiților oxizi din compoziția sticlei;

— schimbările de compoziție pot duce la schimbări de coordinație și structurale care nu sînt surprinse întotdeauna în calcul;

— nu se ține seama de influența tratamentelor termice sau — în general — de istoria termică a sticlei.

Erorile rezultate prin calcul depind de natura chimică a oxizilor componenți. Astfel, erori foarte mari sînt date de oxizii elementelor de tranziție, erori mari de oxizii de zinc și de plumb și erori mai mici de oxizii elementelor: Si, Al, Ca, Mg, Ba, Na și K.

Conform regulii aditivității o proprietate aditivă reprezintă o sumă a produselor obținute prin înmulțirea conținutului procentual al fiecărui oxid din compoziția sticlei, cu o constantă care exprimă influența acestui oxid asupra proprietății respective.

Formulele generale pentru calculul proprietăților aditive sînt de forma:

$$X = p_1k_1 + p_2k_2 + \dots p_nk_n$$

unde:

X = valoarea numerică a proprietății;

p_1, p_2, p_n = conținutul procentual al oxizilor din componența sticlei;

k_1, k_2, k_n = constantele sau factorii acestor oxizi.

Stabilirea acestei metode de calcul a proprietăților sticlei pe baza unor factori sau constante a fost posibilă datorită omogenității sticlei, ceea ce nu este cazul pentru alte tipuri de produse.

Regula aditivității se aplică cu mai mare eficiență atunci cînd se cunoaște din măsurători experimentale valoarea unei proprietăți și se calculează numai modificarea valorii ca urmare a modificării compoziției. În acest caz se aplică relația:

$$v_i : v_a = v_m : x$$

unde:

v_i = proprietatea sticlei inițiale calculate;

v_a = proprietatea sticlei modificate calculată prin aditivitate;

v_m = proprietatea sticlei inițiale obținută prin măsurare:

x = proprietatea sticlei modificate.

III 6 2. Densitatea sticlei

Densitatea sticlei depinde în mare măsură de compoziția chimică și variază de la $2{,}21 \cdot 10^3 kg/m^3$ (sticla de cuarț) pînă la 8 sau peste $8 \cdot 10^3 kg/m^3$ la sticlele cu conținut ridicat în PbO, WO_3 sau alți oxizi grei.

Calculul aproximativ al densității sticlei se face cu formula aditivă:

$$\frac{\sum p_i}{\rho} = \sum \frac{p_i}{\rho_i} \tag{1}$$

unde:

p_i = conținutul oxizilor în părți greutate;
ρ_i = factori corespunzători diferiților oxizi;
ρ = densitatea sticlei.

Pentru un calcul mai exact al densității (relația anterioară dă eroare de cîteva procente) se indică relațiile lui A. A. Appen

$$\rho = \frac{\sum p_i}{\sum m_i V_i} \quad \text{sau} \quad \rho = \frac{\sum m_i M_i}{\sum m_i V_i} \tag{2}$$

unde:

p_i = conținutul oxizilor în părți greutate;
m_i = conținutul oxizilor în părți molare;
M_i = greutățile moleculare ale oxizilor;
V_i = volumul molar al oxizilor: SiO_2, B_2O_3, PbO, CdO, care este variabil și trebuie calculat.

Mai frecvent însă densitatea se calculează cu formula lui Hugg in și Sun [128] s

$$\frac{1}{\rho} = \sum_i V_i f \tag{3}$$

unde

f_i = conținutul oxizilor în % greutate;
V_i = factori pentru oxizi (volume), care variază cu conținutul și SiO_2, în funcție de valoarea f_{Si} care se calculează cu relația:

$$f_{Si} = \frac{N_{Si}}{N_O} \tag{4}$$

unde:

N_{Si} = numărul de atomi de Si (din formula moleculară a sticlei);
N_O = numărul total de atomi de oxigen.

Valorile coeficienților de calcul al densității cu formula (1) și (3) sînt prezentate în tabelul III.9.

Valorile coeficienților necesari pentru calculul densității cu formulele (1) și (3)

Oxidul	ρ_i (Formula 1)	Coeficientul V_i pentru diferite intervale de variație a valorii mărimii f_{Si}			
		0,27—0,345	0,345—0,40	0,40—0,435	0,435—0,50
SiO_2	2,24	0,4063	0,4281	0 0,449	0,4542
TiO_2	—	0,319	0,282	0,243	0,176
$[BO_4]$	2,90	0,590	0,526	0,460	0,345
B_2O_3	—	0,791	0,727	0,661	0,546
Al_2O_3	2,75	0,462	0,418	0,373	0,294
Fe_2O_3	—	0,282	0,255	0,225	0,176
BeO	—	0,348	0,289	0,227	0,120
MgO	3,25	0,397	0,360	0,322	0,256
CaO	4,30	0,285	0,259	0,231	0,184
SrO	—	0,200	0,185	0,171	0,145
BaO	7,20	0,142	0,132	0,122	0,104
ZnO	5,94	0,205	0,187	0,168	0,135
CdO	—	0,138	0,126	0,114	0,0935
PbO	10,30	0,106	0,0955	0,0926	0,0807
Li_2O	—	0,452	0,402	0,350	0,261
Na_2O	3,20	0,373	0,349	0,324	0,281
K_2O	3,20	0,390	0,374	0,357	0,329
Rb_2O	—	0,266	0,258	0,250	0,235

Influența compoziției

Dacă la sticla de cuarț se adaugă alți oxizi, densitatea crește (excepție face adaosul de B_2O_3), oxizii modificatori intrînd în golurile rețelei silicioase și avînd densitate mai mare decît SiO_2. Densitatea sticlelor uzuale este cuprinsă între 2,50 și 2,60 · 10^3kg/m^3. Oxizii formatori de rețea prezintă următoarele valori ale densității: $\rho_{B_2O_3} = 1{,}833 \cdot 10^3$kg/m^3; $\rho_{SiO_2} = 2{,}203 \cdot 10^3$kg/m^3; $\rho_{P_2O_5} = 2{,}337 \cdot 10^3$ kg/m^3; $\rho_{GeO_2} = 3{,}638 \cdot 10^3$ kg/m^3.

Introducerea în compoziția sticlei a unor ioni cu rază mică și cîmp puternic (Li^+, Be^{2+}, Ti^{4+}) va determina o contracție a rețelei și deci și o creștere a densității. În schimb ionii cu rază mare și cîmp slab (K^+, Rb^+) fac ca densitatea sticlei să fie mai mică decît cea care rezultă din formulele de calcul.

Influența temperaturii

Densitatea sticlelor scade cu creșterea temperaturii și această scădere este mai rapidă la temperatura de înmuiere a sticlei. Pentru creșterea temperaturii de la 20°C la 1300°C densitatea sticlei scade cu 6 % pînă la 12 %, această regulă fiind valabilă pentru majoritatea sticlelor.

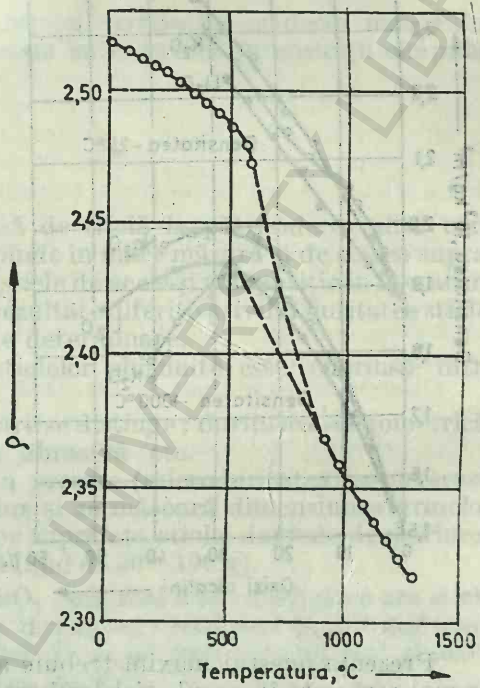
Variația densității cu temperatura pentru o sticlă obișnuită este prezentată în fig. III.38.

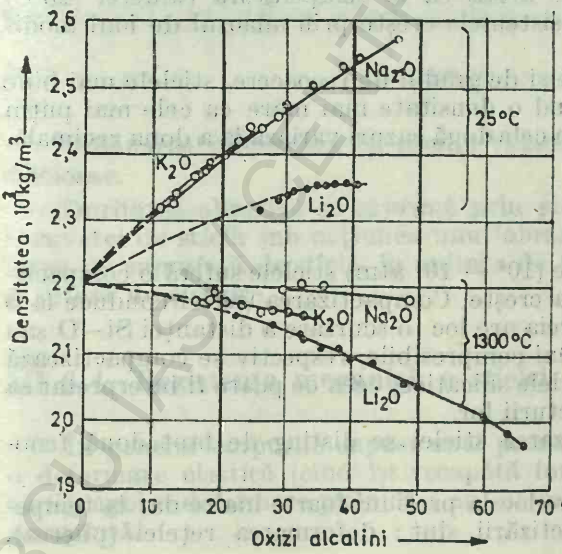
Dependența densității de temperatură — în cazul sticlelor silicatice binare alcaline — este diferită, după cum este vorba de temperaturi scăzute sau de temperaturi ridicate, indicînd astfel două mecanisme dife-

rite de influențare. Aceasta se observă în fig. III.39 în care este prezentată influența compoziției chimice și a temperaturii asupra densității acestor sticle [129].

La temperaturi ridicate adaosul oxizilor alcalini determină o scădere a densității, în timp ce la temperaturi scăzute efectul este — așa cum s-a mai spus — invers.

III.38. Variația densității cu temperatura pentru o sticlă cu compoziția : $SiO_2 = 67\%$; $CaO = 10\%$; $Na_2O = 15\%$; $B_2O_3 = 5\%$; $Al_2O_3 = 3\%$.

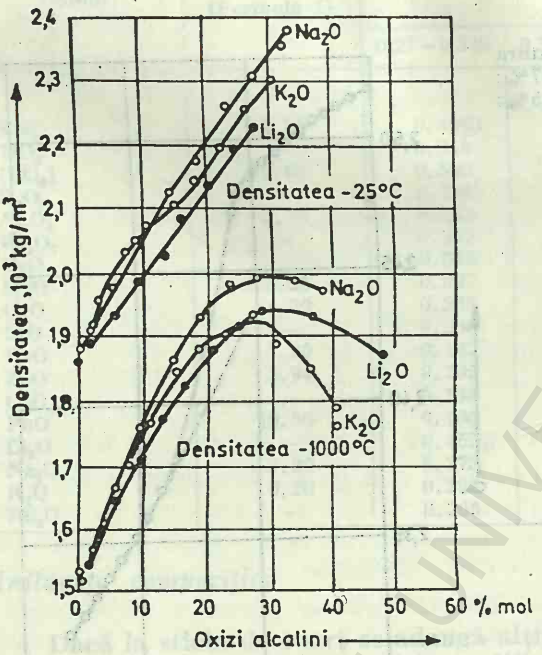




III.39. Densitatea unor sticle silicatice alcaline la 25 și 1300°C.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În cazul sticlelor boratice alcaline, la temperaturi scăzute adaosul de oxizi alcalini determină creşterea densităţii, iar la 1000°C curba variaţiei densităţii cu compoziţia chimică arată un maxim pentru un conţinut de circa 30 % mol. Me_2O (Me = Li, Na, K). Peste acest conţinut în Me_2O densitatea acestei sticle scade, aşa după cum se poate observa în fig. III.40.



III.40. Densitatea unor sticle boratice alcaline la 25 şi 1000°C.

Prezenţa acestui maxim trebuie asociată cu anomalia borică. El nu se mai regăseşte în cazul sticlelor boratice cu oxizi calcoalcalini.

Rezultatele experimentale arată că la temperatura camerei (25°C) densitatea sticlelor din toate sistemele creşte prin adaosul de ioni modificatori de reţea.

Densitatea sticlei depinde şi de gradul de recoacere, sticlele mai bine recoapte (răcite mai lent) avînd o densitate mai mare ca cele mai puţin recoapte. Valoarea densităţii în cele două cazuri variază la a doua zecimală.

Influenţa presiunii

Supuse la presiuni ridicate (10^4 — 10^5 atm) sticlele suferă o compactizare în urma căreia densitatea creşte. Compactizarea sticlei conduce la o încreţire a reţelei, în urma căreia are loc o scurtare a distanţei Si—O sau B—O. Sticlele boratice sînt mai compresibile, respectiv se compactizează la presiuni mai mici decît sticlele silicatice, ceea ce poate fi interpretat ca rezultat al maleabilităţii structurii lor.

În legătură cu compactizarea sticlei se disting de fapt două fenomene diferite [130].

1. Compactizarea, care are loc la presiuni foarte înalte dar la temperaturi joase. Efectele compactizării sînt: deformarea reţelei (plierea),

modificarea unghiului Si—O—Si și schimbarea coordinației. Procesele menționate sînt ireversibile la temperatură obișnuită.

2. Densificarea, care are loc la presiuni joase și temperatură relativ ridicată. Procesul este reversibil și revenirea la starea inițială începe imediat după îndepărtarea sarcinei. Prin densificare nu are loc o schimbare a structurii

În condițiile unei temperaturi și presiuni medii, cele două fenomene se manifestă în mod simultan.

În general, compresibilitatea rețelei crește cu scăderea numărului ionilor modificatori din rețea și scade cu creșterea intensității cîmpului modificatorilor.

III.6.3. Duritatea sticlei

Duritatea este rezistența opusă de sticlă la pătrunderea altui corp în ea. Deoarece duritatea sticlei depinde în mare măsură și de starea suprafeței rămasă după fasonare, pentru sticle de aceeași compoziție în literatură se dau valori diferite ale durității. Rezultate diferite privind duritatea sticlei se obțin și în funcție de metoda de determinare.

După scara Mohs duritatea sticlelor obișnuite este cuprinsă între 5 și 7.

În funcție de metoda de încercare se distinge : duritatea sclerometrică, duritatea prin presare, duritatea abrazivă etc.

În cazul metodei durității prin presare (microduritatea) se presează pe suprafața sticlei un corp mai dur și se măsoară dimensiunea urmelor rezultate. Adîncimea urmei lăsate pe suprafața sticlei depinde de mărimea sarcinii de presare (sarcina standard fiind de 50—100 g).

În cadrul sticlelor pe bază de SiO_2 cea mai mare duritate o are sticla de cuarț. În cazul sticlelor silicatice, duritatea sticlei este cu atît mai mare cu cît razele cationilor sînt mai mici. În acest sens cationii Me^+ și Me^{2+} ridică duritatea sticlei în următoarea ordine :

$$K^+ < Na^+ < Li;\quad Ba^{2+} < Sr^{2+} < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Be^{2+};\quad Cd^{2+} < Zn^{2+};$$

$$Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+}.$$

Ordonarea prezentată își pierde valabilitatea în cazul sticlelor borosilicioase.

Duritatea abrazivă se exprimă prin pierderea de greutate (volum) a epruvetei de sticlă sub acțiunea unui abraziv, pierdere raportată la unitatea de suprafață de sticlă, în unitate de timp și la o anumită presiune și viteză de șlefuire.

III.6.4. Rezistența mecanică a sticlei

În general corpurile supuse unei presiuni crescînde suferă la început o deformare elastică (cînd își recapătă forma după îndepărtarea solicitării), apoi o deformare plastică (cu schimbarea formei avute) și în final o ruptură.

Deoarece sticla este un material care la temperatură obișnuită este fragilă (fragilitatea sticlei este rezistența sticlei la lovituri bruște sau șocuri), sub acțiunea unei presiuni — înainte de a se rupe — suferă numai o deformație elastică. Sticla prezintă deformații plastice numai la temperaturi ridicate.

Rezistența mecanică se exprimă prin forța necesară distrugerii unei probe standard.

Rezistența mecanică a unei sticle se caracterizează de obicei prin rezistența la compresiune (care variază între $50-200 \cdot 10^7$ N/m^2), rezistența la tracțiune sau întindere (care variază între $3-10 \cdot 10^7$ N/m^2) și rezistența la încovoiere (care variază între $7-20 \cdot 10^7$ N/m^2). Rezultă astfel că sticla are rezistență la compresiune foarte mare (în comparație cu alte corpuri), în schimb rezistențe la tracțiune și încovoiere foarte scăzute. Din acest motiv cînd se consideră — practic — rezistența mecanică a sticlei, se are în vedere în primul rînd rezistența la tracțiune sau la încovoiere (între care în practică nu sînt diferențe mari).

Rezistența mecanică a sticlei depinde de un număr mare de factori ca de exemplu: compoziția chimică, grosimea, condițiile de încercare, defectele interne, calitatea suprafeței sticlei etc. Din această cauză valorile rezistenței mecanice pot diferi pentru aceeași sticlă, cu cîteva zeci de procente de la autor la autor.

Diferențe foarte mari se constată și între valoarea rezistenței rezultată din calcule (valoarea teoretică) și valoarea determinată experimental. Astfel valoarea rezistenței la întindere calculată cu relația:

$$\sigma_i = \sqrt{\frac{\alpha E}{d}}$$

este de circa $1000 \cdot 10^7$ N/m^2. În această relație σ_i este rezistența la întindere (tracțiune), α este energia pe unitate de suprafață (circa 10^{-4}daN mm), E — modulul de elasticitate (circa $7000 \cdot 10^7$ N/m^2) iar d este distanța interatomică (circa $3{,}6 \cdot 10^{-7}$ mm).

Aceeași rezistență calculată cu relația [131]:

$$\sigma_i = \sqrt{\frac{4\alpha E}{d}}$$

este de circa $3000 \cdot 10^7$N/m^2.

În general, rezistența la întindere calculată după diferite relații propuse este cuprinsă între $1000 \cdot 10^2$ N/m^2 și $3000 \cdot 10^7$ N/m^2.

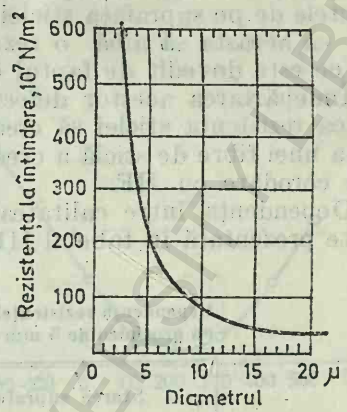
Din compararea acestor date rezultă că rezistența practică a sticlei este de circa 100 de ori mai mică decît cea teoretică.

După Griffith [132] discrepanța între aceste valori se datorează defectelor (fisuri) numeroase care există în sticlă, care sînt de dimensiuni microscopice și au formă eliptică. Sub acțiunea unei sarcini, în defecte iau naștere tensiuni care se concentrează la terminația elipsei. Cu cît fisurile sînt mai lungi cu atît și rezistența sticlei va fi mai mică. Lungimea acestor fisuri microscopice poate atinge cîțiva microni.

Pe această bază s-a explicat și faptul că fibrele de sticlă cu cît au diametrul mai mic, cu atît au rezistența la întindere mai mare (avînd

lungimea acestor defecte mai mică) [133]. Această dependenţă este foarte bine redată în fig. III.41.

Cercetări mai recente au scos în evidenţă şi influenţa structurii sticlei. Astfel fibrele de sticlă obţinute în aceleaşi condiţii au rezistenţa la întindere în dependenţă de grosimea lor, în schimb fibrele produse în condiţii diferite, dar cu acelaşi diametru, au rezistenţe diferite. Spre exemplu,



III.41. Rezistenţa la întindere a unei fibre de sticlă în funcţie de diametru.

cu cît fibrele sînt trase la temperatură mai mare, cu atît au şi rezistenţă mai mare, ceea ce se poate explica numai pe baza unor consideraţii structurale [134]. În acest sens are o importanţă deosebită istoria termică a sticlei, rezistenţa sticlei variind în funcţie de viteza de răcire, sau de tratamentul termic suferit. Această dependenţă este redată în tabelul III.10, în care este prezentată valoarea rezistenţei la încovoiere în funcţie de timpul de recoacere pentru o sticlă laminată, avînd grosimea de 7 mm.

Din datele tabelului rezultă că mărirea timpului de recoacere a sticlei — pînă la o anumită limită — are o influenţă favorabilă asupra rezistenţei sticlei.

Defectele care sînt legate de structura sticlei apar — mai ales — la interfaţa dintre zonele — din sticlă — avînd o ordonare mai înaltă şi

Tabelul III.10

Rezistenţa la încovoiere a unei sticle în funcţie de timpul de recoacere

Timpul de menţinere la temperatura de recoacere (în ore)	Rezistenţa la încovoiere (N/m²)
0,0	$7,27 \cdot 10^7$
3,0	$11,32 \cdot 10^7$
7,5	$14,70 \cdot 10^7$
15,0	$14,33 \cdot 10^7$
30,0	$14,31 \cdot 10^7$
60,0	$13,76 \cdot 10^7$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

zonele limitrofe avînd o structură mai dezordonată. În timpul răcirii topiturii de sticlă, în intervalul de temperatură cuprins sub temperatura de topire pînă la T_g, apare posibilitatea separării unor faze avînd compoziție și densitate diferită de cea a sticlei și un grad de ordonare mai ridicat (de ordinul a 100—200 Å), ceea ce determină o concentrare locală a tensiunilor și formarea unor defecte.

Una dintre cauzele majore ale rezistenței scăzute a sticlei o constituie defectele de pe suprafața sticlei. Prezența unor fisuri pe suprafața sticlei face ca aceasta să aibă o rezistență mult mai mică decît miezul ei, ceea ce este dovedit de faptul că ruperea sticlei începe pe suprafața ei.

Îndepărtarea acestor defecte (prin coroziune cu HF, șlefuire etc.) face ca rezistența sticlei să crească foarte mult. Astfel rezistența la întindere a unei fibre de sticlă a crescut de la $160 \cdot 10^7$ N/m² la $320 \cdot 10^7$N/m² după corodare cu HF.

Dependența între calitatea (starea) suprafeței sticlei și rezistența ei este prezentată în tabelul III.11.

Tabelul III.11

Dependența rezistenței la încovoiere a unei sticle plane cu grosimea de 5 mm de tratamentul aplicat suprafeței

Starea suprafeței	Rezistența la încovoiere (N/m²)
Polizată termic	$21,8 \cdot 10^7$
Zgîriată cu șmirghel fin	$13,1 \cdot 10^7$
Zgîriată cu șmirghel grosier	$4,1 \cdot 10^7$
Polizată și șlefuită	$7,1 \cdot 10^7$
Polizată fără șlefuire	$21,5 \cdot 10^7$

Dacă la defectele de suprafață ale sticlei se adaugă și defecte din interiorul ei (incluziuni, bule de gaze etc.) atunci rezistența ei scade și mai mult.

În general, se consideră că umiditatea (sub formă de apă sau vapori) determină o scădere a rezistenței.

Un alt factor care influențează rezistența mecanică a sticlei este viteza cu care este aplicată sarcina. Astfel cînd viteza de încărcare (de creștere a sarcinei) a sticlei este mică, rezistența sticlei este mai mică decît în cazul aplicării unei sarcini bruște, ceea ce poate fi considerat la fel ca un efect al umidității. Cu creșterea duratei de acțiune a sarcinei, rezistența scade de circa trei ori. Scăderea rezistenței sticlei în timp constituie oboseala sticlei.

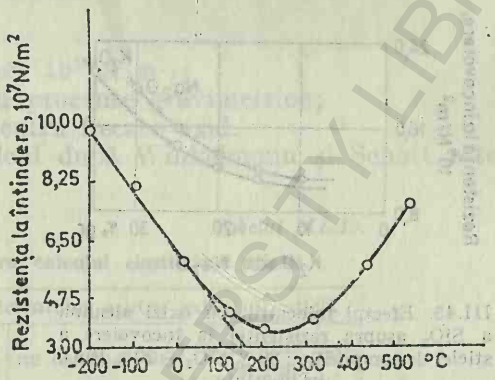
Rezistența mecanică a sticlei la sarcini ciclice scade de asemenea în timp.

Valoarea rezistenței mecanice a sticlei este de asemenea dependentă de temperatură, așa după cum se poate observa în fig. III.42.

Din fig. III.42 rezultă că influența temperaturii este cu totul neînsemnată în intervalul de temperaturi de la —30 la +60°C. La +200°C rezistența sticlei este minimă, în schimb la —200°C și la +500°C rezistența sticlei crește de circa 2 ori.

Valoarea ridicată a rezistenței sticlei la temperaturi foarte scăzute se explică prin absența apei (care se află sub formă de gheață). Din acest motiv, în acest domeniu de temperatură, oboseala sticlei este foarte mică sau inexistentă.

Creșterea temperaturii pînă la 200°C determină o scădere continuă a rezistenței sticlei. Totodată crește oboseala sticlei, ca urmare a creșterii vitezei de atac a apei pe suprafața sticlei.

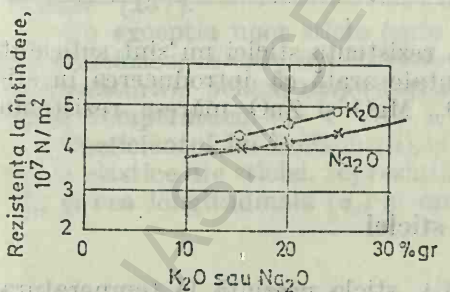


III.42. Dependența rezistenței mecanice a sticlei de temperatură.

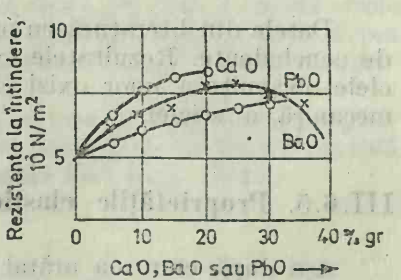
Peste 200°C, odată cu creșterea temperaturii, crește și rezistența sticlei și totodată scade oboseala sticlei. Aceasta se explică pe de o parte, prin faptul că la peste 200°C are loc o desorbție a apei adsorbită pe straturile superficiale, încetînd adsorbția unei noi cantități de apă și pe de altă parte, prin posibilitatea închiderii unor fisuri anterior formate. Datele experimentale arată posibilitatea de „vindecare" a defectelor de pe suprafața sticlei sub acțiunea apei la temperaturi mai ridicate, în absența unei sarcini. Efectul apei este însă de obicei contrar, dacă sticla se află sub sarcină, conducînd la scăderea rezistenței mecanice [135].

La temperaturi de peste 500°C începe înmuierea sticlei, aceasta devenind plastică.

Influența pe care o are compoziția chimică asupra rezistenței mecanice a sticlei nu poate fi detașată de influența exercitată de ceilalți factori descriși mai sus. În figurile III.43 pînă la III.46 sînt prezentate rezu l-



III.43. Efectul înlocuirii SiO_2 cu oxizi alcalini asupra rezistenței la întindere a unei sticle de compoziție: 80% SiO_2 — 20% PbO, în greutate.



III.44. Efectul înlocuirii SiO_2 cu unii oxizi metalici asupra rezistenței la întindere a unei sticle de compoziție: 82% SiO_2 — 18% Na_2O, în greutate.

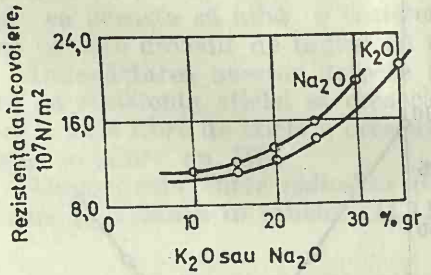
tatele obținute de Gehlhoff și Thomas [136] privind dependența rezistenței mecanice a sticlei de compoziție.

Pentru calculul rezistenței mecanice a sticlei se folosesc formulele aditive [61]:

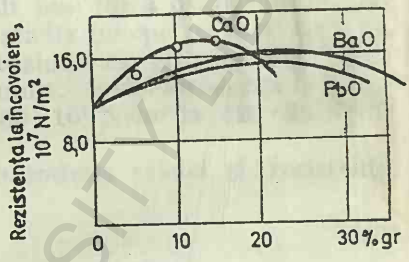
$$\sigma_{int.} = \Sigma f_i p_i$$

și

$$\sigma_{comp.} = \Sigma F_i p_i$$



III.45. Efectul înlocuirii, cu oxizi alcalini, a SiO_2 asupra rezistenței la încovoiere a sticlei de compoziție: 80% SiO_2 — 20% PbO, în greutate.



III.46. Efectul înlocuirii SiO_2 cu unii oxizi metalici asupra rezistenței la încovoiere a unei sticle de compoziție: 82% SiO_2 — 18% Na_2O, în greutate.

unde

$\sigma_{int.}$ = rezistența la întindere (10^7 N/m²);
$\sigma_{comp.}$ = rezistența la compresiune (10^7 N/m²);
p_i = concentrația oxizilor în procente gravimetrice;
f_i, F_i = coeficienții de calcul, corespunzător fiecărui oxid (vezi tabelul III.12).

Tabelul III.12

Coeficienții de calcul pentru rezistența la întindere și la compresiune a sticlei

Coeficienții	Oxidul										
	SiO_2	B_2O_3	P_2O_5	Al_2O_3	CaO	MgO	BaO	ZnO	PbO	Na_2O	K_2O
f_i	0,09	0,065	0,075	0,05	0,2	0,01	0,05	0,15	0,025	0,02	—
F_i	1,23	0,9	0,76	1,0	0,2	1,1	0,62	0,6	0,48	0,6	0,05

Datele din literatură cu privire la rezistența sticlei nu sînt suficient de concludente. Rezultatele experimentale arată că introducerea în sticlele obișnuite a unor oxizi ca: Al_2O_3, MgO și ZnO mărește rezistența mecanică a sticlei.

III.6.5. Proprietățile elastice ale sticlei

Așa după cum s-a arătat în III.6.4, sticla prezintă la temperatura camerei numai deformări elastice. Elasticitatea sticlei se caracterizează prin modulul de elasticitate (modulul lui Young) și coeficientul lui Poisson.

Modulul lui Young pentru sticlele obținute variază între 4800 și $8300 \cdot 10^7$ N/m², în funcție de compoziția chimică. Oxizii alcalini scad

valoarea modulului, în timp ce CaO și B_2O_3 (pînă la 12 %) ridică valoarea modulului.

MgO, ZnO, BaO, PbO și Al_2O_3 cînd înlocuiesc silicea din sticlă ridică valoarea modulului de elasticitate, influența lor fiind mai mică însă decît a CaO și B_2O_3.

Pentru calculul aproximativ al modulului de elasticitate se folosește formula aditivității:

$$E = \Sigma p_i E_i$$

unde:

E = modulul de elasticitate (10^7 N/m^2);
p_i = concentrația oxizilor în procente gravimetrice;
E_i = coeficienții de calcul pentru fiecare oxid.

Valoarea coeficienților de calcul după Winkelmann și Schott este dată în tabelul III.13 [61].

Tabelul III.13.

Coeficienții oxizilor pentru calculul elasticității sticlei

Oxizii	Valoarea coeficientului pentru oxizii din sticlă		
	nu conține B_2O_3	nu conține PbO	nu conține B_2O_3 și PbO
Na_2O	61	100	70
K_2O	40	70	30
MgO	—	40	30
CaO	70	70	—
ZnO	52	100	—
BaO	—	70	30
PbO	46	—	55
B_2O_3	—	60	25
Al_2O_3	180	150	130
SiO_2	70	70	70
P_2O_5	—	—	70
As_2O_5	40	40	40

Valoarea modulului de elasticitate, la temperatura camerei, depinde nu numai de compoziția ci și de istoria termică a sticlei. Spre exemplu, scăderea vitezei de răcire a sticlei determină creșterea modulului de elasticitate [137].

Cu excepția unor sticle (spre exemplu sticla de silice și unele sticle borosilicioase, la care se observă o creștere inițială a lui E cu creșterea temperaturii), pentru majoritatea sticlelor valoarea lui E scade cu creșterea temperaturii.

Coeficientul lui Poisson (μ), prin care se mai caracterizează proprietățile elastice ale sticlei, reprezintă raportul între deformația transversală (α_t) și cea longitudinală (α_l) și este o mărime fără dimensiuni.

$$\mu = \frac{\alpha_t}{\alpha_l}$$

Valoarea acestui coeficient variază la sticle între 0,18 și 0,32. Pentru sticla de geam trasă vertical valoarea lui este 0,22.

Valoarea coeficientului lui Poisson se poate calcula cu formula aditivă:

$$\mu = \Sigma p_i \cdot \mu_i$$

unde:

μ = coeficientul lui Poisson;
p_i = concentrația oxizilor în procente gravimetrice;
μ_i = coeficienții de calcul ai oxizilor.

Valoarea coeficienților de calcul este dată în tabelul III.14 [61].

Tabelul III.14

Coeficienții oxizilor pentru calculul coeficientului lui Poisson

Oxidul	Coeficientul μ	Oxidul	Coeficientul μ
SiO_2	0,00153	Na_2O	0,00431
B_2O_3	0,00284	K_2O	0,0039
ZnO	0,00346	CaO	0,00416
PbO	0,00276	P_2O_5	0,00215
Al_2O_3	0,00175	MgO	0,0025
BaO	0,00365	Mn_2O_3	0,0025

Deoarece prin creșterea temperaturii sticla se apropie tot mai mult de starea lichidă, coeficientul lui Poisson crește întotdeauna cu creșterea temperaturii.

III.6.6. Proprietățile termice ale sticlei

Proprietățile termice, care condiționează domeniul de exploatare al sticlei sînt: căldura specifică, conductibilitatea termică, dilatarea termică și stabilitatea termică.

II.6.6.1. Căldura specifică

Reprezintă cantitatea de căldură necesară pentru a ridica temperatura unui corp cu un grad Celsius.

Pentru majoritatea sticlelor obișnuite, căldura specifică la temperatura camerei variază între 0,08 și 0,25 cal/g°C, în funcție de compoziția chimică. Astfel oxizi ca: SiO_2, Al_2O_3, B_2O_3, MgO, Na_2O și Li_2O mărese căldura specifică, în timp ce oxizi ca: PbO și BaO scad valoarea căldurii specifice a sticlelor.

În mod obișnuit calculul aproximativ al căldurii specifice a sticlei în intervalul 15—100°C se face cu formula aditivă:

$$c = \Sigma p_i C_i \qquad (1)$$

unde:

c = căldura specifică;
p_i = conținutul pentru fiecare oxid în procente gravimetrice;
C_i = coeficienții de calcul ai oxizilor.

Calculul căldurii specifice medii în intervalul de temperatură 0—1300°C se face cu relația:

$$c_m = \frac{at + c_0}{0{,}00146 \cdot t + 1} \qquad (2)$$

unde:

$a = \Sigma p_i a_i$

$c_0 = \Sigma p_i c_{0i}$

p_i = conținutul în procente greutate a oxizilor;

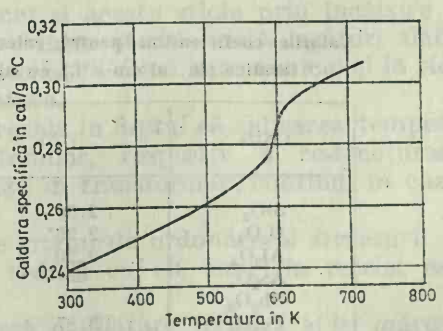
a_i și c_{0i} = coeficienții empirici.

În tabelul III.15 sînt prezentate valorile coeficienților C_i, a_i și C_{0i} necesari pentru calculul căldurii specifice.

Tabelul III.15

Valorile coeficienților necesari calculului căldurii specifice cu formula (1) și (2) [61]

Oxidul	Intervalul de temperatură în °C		
	15—1000 (formula 1)	0—1300 (formula 2)	
	C_i	a_i	c_{0i}
SiO_2	0, 00170	0, 000468	0, 1657
B_2O_3	0, 00210	0, 000635	0. 1380
Al_2O_3	0, 00195	0, 000453	0, 1765
MgO	0, 00245	0, 000514	0, 2142
CaO	0, 00150	0, 000410	0, 1709
PbO	0, 00054	0, 000130	0, 4900
Na_2O	0, 00255	0, 000829	0, 2229
K_2O	0, 00155	0, 000335	0, 2019
BaO	0, 00665	—	—
ZnO	0, 00105	—	—
As_2O_3	0, 00125	—	—
SO_3	—	0, 000130	0, 1890



III.47. Variația căldurii specifice cu temperatura.

Căldura specifică crește cu creșterea temperaturii. Această creștere este mică pînă la T_g, iar peste această temperatură creșterea este mai accentuată.

Variația căldurii specifice cu temperatura este prezentată în fig. III.47.

III.6.6.2. Conductibilitatea termică

Este proprietatea corpurilor de a transmite fluxul de energie termică de la suprafața mai caldă spre cea mai rece.

Conductibilitatea termică a sticlei exprimă cantitatea de căldură care trece prin suprafața S a unui corp cu grosimea δ în timpul τ sub influența unei diferențe de temperatură Δt, respectiv:

$$Q = \frac{\lambda \cdot S \cdot \tau \cdot \Delta t}{\delta}$$

Din această relație rezultă coeficientul conductibilității termice λ:

$$\lambda = \frac{Q \cdot \delta}{S \cdot \tau \cdot \Delta t} \text{ în cal/cm} \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C}$$

Pentru sticlele obișnuite valoarea lui λ variază între 0,0017 — 0,0032 cal/cm · s · °C, în funcție de compoziția chimică.

Pentru sticla silico-calco-sodică obișnuită $\lambda = 0{,}0023$ cal/cm · s · °C, iar pentru sticla de cuarț $\lambda = 0{,}0032$ cal/cm · s · °C.

Conductibilitatea termică a sticlei crește prin creșterea conținutului în SiO_2, Al_2O_3, B_2O_3 și Fe_2O_3 și scade prin creșterea conținutului în PbO și BaO (sticla cu conținut de 50 % PbO are $\lambda = 0{,}0019$ cal/cm · s · °C.)

Calculul coeficientului conductibilității termice a sticlei se poate face cu formula (1) care dă o eroare de ± 5 % [61].

$$\lambda = \Sigma p_i \lambda_i \qquad (1)$$

unde:

p_i = conținutul oxizilor în procente greutate;
λ_i = coeficienții de calcul pentru fiecare oxid.

Valoarea lui λ_i se află în tabelul III.16.

Tabelul III.16

Valorile coeficienților pentru calculul coeficientului conductibilității termice (în cal/cm·s°C) cu ajutorul formulei (1) și (2).

Oxizi	S_i	K_i	$\lambda_i \cdot 10^3$
SiO_2	2,30	3,00	0,0220
B_2O_3	2,35	3,70	0,0150
Al_2O_3	3,20	6,25	0,0200
As_2O_3	—	—	—
Sb_2O_3	—	—	—
Fe_2O_3	3,87	6,55	—
MgO	3,90	4,55	0,0084
CaO	3,90	8,80	0,0320
BaO	7,10	11,85	0,0100
ZnO	5,90	8,65	0,0100
PbO	10,0	11,70	0,0080
Na_2O	2,90	10,70	0,0160
K_2O	2,90	13,40	0,0010

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Valoarea mai exactă a lui λ se află cu relaţia:

$$\lambda = \frac{1}{\Sigma V_i \cdot K_i} \tag{2}$$

unde

$$V_i = \frac{\frac{p_i}{S_i} 100}{\Sigma \frac{p_i}{S_i}}$$

p_i = conţinutul oxizilor în procente greutate;
S_i şi K_i = coeficienţii de calcul pentru fiecare oxid (în tabelul III.16)

Pentru procesele termice nestaţionare viteza de variaţie a temperaturii este caracterizată de coeficientul conductibilităţii de temperatură „a" care se calculează cu relaţia:

$$a = \sqrt{\frac{\lambda}{c\rho}} \tag{3}$$

unde:

ρ = densitatea;
c = căldura specifică.

Valoarea acestui coeficient variază pentru sticle între 0,0063 — 0,0010 cm²/s.

III.6.6.3. Dilatarea termică

Prin încălzirea unei sticle, energia termică creşte, ceea ce determină o creştere a amplitudinii vibraţiei particulelor care alcătuiesc sticla. Dacă oscilaţiile atomilor în jurul poziţiei lor de echilibru — la încălzire — sînt anarmonice şi dacă amplitudinea lor creşte peste o limită, sticla se dilată. Dacă între atomi există legături puternice atunci oscilaţiile au amplitudine mică (asemănătoare cu cele armonice) şi aceste sticle prin încălzire se dilată puţin. Invers, în cazul în care între atomi există legături slabe, amplitudinea oscilaţiilor este mare (oscilaţiile fiind anarmonice) şi la ridicarea temperaturii se constată o dilatare.

O altă cauză a dilatării termice rezidă în faptul că ridicarea temperaturii declanşează o rearanjare a atomilor, respectiv o restructurare. Această restructurare se concretizează în transformări continui în cazul sticlelor.

Dilatarea unei sticle depinde de gradul de ordonare al structurii ei. Dilatarea sticlei va fi cu atît mai redusă cu cît simetria reţelei este mai mare.

Încălzind o sticlă, aceasta suferă o dilatare termică şi îşi măreşte volumul (V), mărime care se exprimă prin dilatarea liniară (α) sau prin dilatarea cubică (β), $\beta \simeq 3\alpha$, iar valoarea medie a lui α pentru intervalul de temperatură $\Delta t = t_1 - t_2$ se află cu relaţia:

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \left(\frac{\Delta l}{\Delta t} \right)_p$$

unde:

α = coeficientul de dilatare termică liniară;
l_0 = lungimea inițială a corpului;
Δl = alungirea corpului la creșterea temperaturii cu $\Delta t°C$.

Schimbările de volum ale sticlei cu temperatura sînt aproape uniforme pînă la T_g (pornind de la temperatura camerei) și devin sensibil mai mari peste T_g.

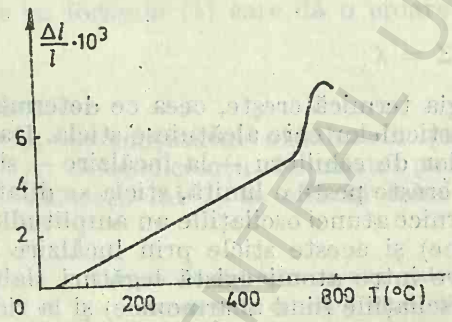
În practica obișnuită, dilatarea volumului $\left(\frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dt}\right)_p$ este înlocuită prin coeficientul de dilatare termică liniară α, importantă fiind variația lui α de la temperatura camerei pînă la T_g. Calculul lui α nu se face — obișnuit — peste T_g deoarece sticla devine plastică.

Datorită faptului că peste T_g în sticlă au loc transformări structurale, curbele care ilustrează dilatarea termică în funcție de temperatură au pantă diferită peste și sub T_g.

Influența temperaturii asupra dilatării unei sticle obișnuite este prezentată în fig. III.48.

Temperatura de la care — prin încălzire — se observă o creștere mai însemnată a dilatării termice a sticlei (schimbare de pantă) corespunde temperaturii de transformare.

Datorită creșterii lui α cu temperatura, întotdeauna cînd se dă valoarea lui α pentru o sticlă, se indică și intervalul de temperatură în care este



III.48. Curba dilatometrică a unei sticle silico-calco-sodice de compoziție (în % Mol): 75% SiO_2, 10% CaO, 15% Na_2O.

valabilă valoarea respectivă, așa cum este exemplificat în tabelul III.17.

Sticle avînd aceeași compoziție pot prezenta totuși curbe ale variației lui α cu temperatura diferite, în funcție de istoria termică a sticlei și de condițiile de determinare ale lui α.

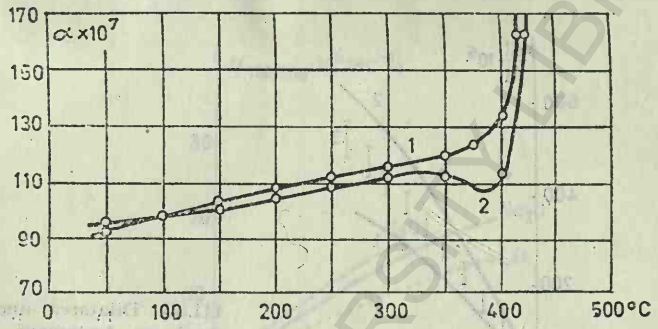
Tabelul III.17

Coeficientul de dilatare liniară mediu ($°C^{-1}$) pentru o sticlă silico-calco-sodică de compoziție molară: 75% SiO_2, 10% CaO, 15% Na_2O

$\alpha_{20/100}$	$\alpha_{20/200}$	$\alpha_{20/300}$	$\alpha_{10/400}$	$\alpha_{20/500}$
$8,9 \cdot 10^{-6}$	$9,1 \cdot 10^{-6}$	$9,35 \cdot 10^{-6}$	$9,6 \cdot 10^{-6}$	$9,85 \cdot 10^{-6}$

Influența istoriei termice a sticlei asupra dilatării termice a sticlei este ilustrată în fig. III.49 pe două sticle avînd aceeași compoziție și diferind prin antecedentele lor termice [138].

Datorită condițiilor de răcire diferite, gradul de ordonare al rețelei este mai înalt pentru sticla 1 (temperatură fictivă 360°) decît la sticla 2 (temperatură fictivă 620°C). Din această cauză la o reîncălzire sticla 2



III.49. Variația coeficientului de dilatare termică a sticlei cu temperatura în funcție de istoria termică: 1. sticlă recoaptă cîteva săptămîni la 360°C apoi răcită; 2. sticlă recoaptă un timp scurt la 620°C și apoi răcită brusc.

suferă o reordonare, datorată scăderii viscozității, în urma căreia are loc o compactizare a rețelei (tinzînd spre structura de echilibru) și o contracție a sticlei sub temperatura de 400°C. Cu creșterea temperaturii — în continuare — sticla 2 realizează structura de echilibru și din acest moment temperatura fictivă și temperatura reală variază în paralel, la fel ca în cazul sticlei.

Influența istoriei termice a sticlei nu se face simțită la temperaturi mai mici decît cea de înmuiere a sticlei. În cazul sticlelor silicatice obișnuite, variația dilatării cu temperatura este continuă pînă la temperatura de transformare, așa după cum se vede pe fig. III.48. Această regulă—valabilă în cazul sticlelor silicatice — nu se verifică întotdeauna la sticlele boratice. Astfel măsurători făcute pe sticlele boratice au arătat o creștere însemnată a dilatării chiar cu 100°C sub temperatura de transformare [139].

Valoarea coeficientului de dilatare termică liniară este în strînsă dependență de compoziția chimică a sticlei. Astfel α variază de la $5{,}8 \cdot 10^{-7}$ (pentru sticla de cuarț), pînă la $150 \cdot 10^{-7}$ sau chiar mai mult. În sistemul ternar $Cs_2O—PbO—B_2O_3$ se obțin sticle cu $\alpha = 280 \cdot 10^{-7}$. Sticle cu α mic ($60 \cdot 10^{-7}$) s-au realizat în sistemul $Li_2O—Al_2O_3—SiO_2$.

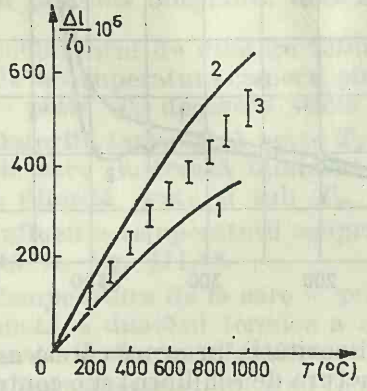
Adaosul de TiO_2 la sticla de cuarț scade foarte mult valoarea lui α. Astfel, un adaos de 10,4 % TiO_2 reduce α al sticlei de la $5{,}8 \cdot 10^{-7}$ la $0{,}06 \cdot 10^{-7}$, scădere datorată cîmpului puternic al cationului, influență care nu poate fi redată corect prin relații de calcul aditive simple.

Datele din literatură cu privire la variația lui α cu temperatura pentru sticla de SiO_2 sînt destul de diferite variind între 3,8 și $6{,}4 \cdot 10^{-7} °C^{-1}$ în intervalul de temperatură de la 0°C la 1000°C, ceea ce s-a explicat prin antecedente termice diferite [140—141]. În fig. III.50 este prezentată dilatarea unei sticle de cuarț în funcție de istoria termică [140].

Oxizi alcalini determină cea mai mare creștere a lui α prin faptul că introducerea lor determină apariția unor rupturi în rețea, respectiv a unor oxigeni nepuntați (crește asimetria și scade coeziunea rețelei) și prin

faptul că există o slabă interacțiune electrostatică între acești ioni și rețea. În locul punților Si—O—Si apar legături Si—O—Me. Apariția unor oxigeni nepuntați, alături de cei puntați, determină disproporționarea forțelor de legătură Si—O, unele fiind puternice (la oxigenii puntați) și altele slabe (la oxigenii nepuntați). Ca urmare α va crește.

Pentru $y = 2$ simetria rețelei este cea mai scăzută, iar forțele de legătură ating cel mai înalt grad de disproporționare.



III.50. Dilatarea unei sticle de SiO_2: 1. după un tratament termic la 100°C; 2. după un tratament termic la 1500°C; 3. domeniu în care sînt cuprinse valorile din literatură.

Dacă conținutul în SiO_2 crește, devine predominant numărul tetraedrilor, simetria structurii crește și α scade. Dacă la sticla de SiO_2 se adaugă oxizi alcalini în cantitate mare, dilatarea crește mult. La încălzirea acestei sticle, octaedrii de $[NaO_6]$ — aflați în golurile rețelei formată din tetraedrii de $[SiO_4]$— se reașază într-o dispunere mai ordonată, tinzînd să formeze propriul lor schelet structural („superrețea"), ceea ce devine posibil prin creșterea de volum, respectiv prin dilatarea rețelei.

În general, poziția pe care o ocupă ionii alcalini în structura sticlei silicatice alcaline influențează starea de polarizare a tuturor ionilor de oxigen. Astfel orice schimbare în simetria de distribuție a ionilor alcalini în rețea va determina modificarea volumului sticlei. Acest efect al ionilor alcalini poate fi pus în evidență chiar la temperatura camerei (scăderea punctului 0 al unui termometru) sau prin dilatarea termică a sticlelor la temperaturi joase (120—150°C). Deci se poate considera că dilatarea termică la temperaturi joase reflectă simetria unităților structurale ale sticlei. Apariția unei asimetrii a forțelor de legătură în structura sticlei determină anarmonicitatea vibrațiilor și implicit influențează puternic valoarea coeficientului de dilatare liniară [142—143].

Pentru un conținut constant în oxizi alcalini, α crește în ordinea Li—Na—K.

Dependența lui α de natura și conținutul în oxizi alcalini este prezentată în fig. III.51 [144].

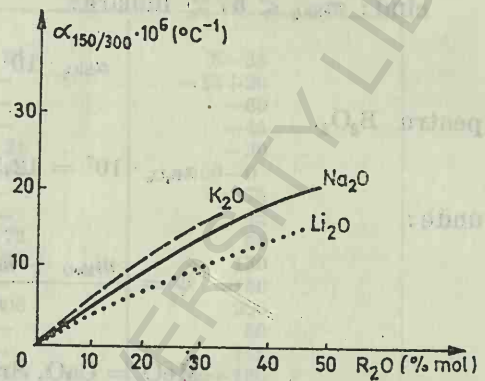
Introducerea oxizilor calco-alcalini în sticlă determină creșterea lui α, dar în mai mică măsură ca în cazul oxizilor alcalini, aceasta deoarece legarea acestor ioni cu rețeaua tetraedrică este cu mult mai puternică.

Influența CaO depinde de conținutul în alcalii. Astfel înlocuind SiO_2 cu CaO într-o sticlă cu conținut redus în alcalii α va crește, deoarece introducerea octaedrilor de $[CaO_6]$ în rețeaua predominant tetraedrică duce

la scăderea simetriei. Dacă aceeași înlocuire se face într-o sticlă cu multe alcalii α va scădea.

În legătură cu influența pe care o exercită ionii modificatori asupra valorii lui α s-au formulat următoarele reguli:

— În cazul sticlelor cu conținut ridicat în SiO_2 (deci cu puțini ioni modificatori) pentru care $4 > y > 3$, adaosul de ioni modificatori determină creșterea lui α ca urmare a slăbirii coeziunii rețelei.



III.51. Coeficientul de dilatare liniară a sticlelor de silicați binari alcalini.

— În sticlele cu $3 > y > 2$ (deci cu conținut ridicat de ioni modificatori) adaosul de cationi cu cîmp slab nu aduce modificări esențiale ale lui α, deoarece rețeaua avea încă în prealabil o slabă coeziune. Dacă însă în aceste sticle se adaugă ioni cu cîmp puternic (de exemplu: Al^{3+}, Ti^{4+}) α va scădea sub valoarea calculată, ca urmare a creșterii coeziunii în rețea.

— Introducerea B_2O_3 în sticlele silicatice determină o scădere a lui α în condiția în care borul este tetracoordinat cu oxigenul, deci în prezența ionilor alcalini. În condițiile unui exces de ioni de bor, respectiv cînd raportul atomic B/Na = 1 este depășit, ionii de bor (în exces) vor avea coordinația 3, ceea ce conduce la scăderea coeziunii rețelei și la creșterea lui α.

Calculul coeficientului de dilatare termică se poate face cu ajutorul relației simple:

$$\alpha = \Sigma p_i \alpha_i \qquad (1)$$

sau cu ajutorul relației lui A. A. Appen, care are în vedere influența reciprocă a componenților din sticlă și care astfel conduce la rezultate mai exacte:

$$\alpha = \frac{\Sigma m_i \alpha_i}{100} \qquad (2)$$

unde:

m_i = conținutul oxizilor în procente molare;
α_i = coeficienții caracteristici fiecărui oxid.

Valorile lui α_i pentru SiO_2, TiO_2, B_2O_3 și PbO se calculează cu relații care țin seama de raportul între componenții sticlei.

Pentru SiO_2

cînd: $m_{SiO_2} > 67\,\%$ molare:

$$\alpha_{SiO_2} \cdot 10^7 = 38 - 1{,}0(m_{SiO_2} - 67)$$

cînd: $m_{SiO_2} < 67\,\%$ molare:

$$\alpha_{SiO_2} \cdot 10^7 = 38$$

pentru B_2O_3.

$$\alpha_{B_2O_3} \cdot 10^7 = 12{,}5(4 - \psi) - 50$$

unde:

$$\psi = \frac{m_{MeO} + m_{Me_2O} - m_{Al_2O_3}}{m_{B_2O_3}}$$

$$MeO = CaO, SrO, BaO, CdO$$

$$Me_2O = Li_2O \text{ și } K_2O$$

Pentru sticlele la care $\psi > 4$

$$\alpha_{B_2O_3} \cdot 10^7 = 50$$

Pentru PbO:

$$\alpha_{PbO} \cdot 10^7 = 130 + 5(P_{MeO} - 3)$$

Pentru sticlele cu $P_{MeO} < 3$ și care satisfac relația

$$\frac{m_{MeO} + m_{Me_mO_n}}{m_{Me_2O}} > \frac{1}{3}$$

se consideră

$$\alpha_{PbO} \cdot 10^7 = 130$$

Pentru TiO_2

$$\alpha_{TiO_2} \cdot 10^7 = 30 - 1{,}5(m_{SiO_2} - 50)$$

cînd:

$$80 > m_{SiO_2} > 50$$

Valorile coeficienților α_i din formulele (1) și (2) sînt prezentate în tabelul III.18 [61].

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul III.18

Valorile coeficientului α_i pentru calculul coeficientului de dilatare termică cu formulele (1) și (2)

Oxidul	Valoarea coeficientului α_i pentru intervalul de temperatură:	
	20—100°C După Silverman pentru formula (1)	220—400°C După Appen pentru formula (2)
SiO_2	0,24	5—38
TiO_2	—	—15+30
ZrO_2	—	—60
SnO_2	—	—45
Al_2O_3	0,24	—30
B_2O_3	0,60	—50—0
Sb_2O_3	—	75
BeO	—	45
MgO	0,73	60
CaO	1,36	130
SrO	—	160
BaO	1,08	200
ZnO	—	50
CdO	—	115
PbO	—	130—190
$MnO(Mn_2O_3)$	—	—105(105×2)
FeO (F_2O_3)	—	55(55×2)
CoO	—	50
NiO	—	50
CaO	—	30
Li_2O	6,56	270
Na_2O	3,86	395
K_2O	3,20	465
CaF_2	—	180
Na_2SiF_6	—	340
Na_3AlF_6	—	480
P_2O_5	—	140

III.6.6.4. Stabilitatea termică

Stabilitatea termică a sticlelor, sau rezistența la șoc termic este proprietatea sticlelor de a rezista la variații bruște de temperatură și se exprimă prin diferența de temperatură la care rezistă epruveta fără a se distruge.

Stabilitatea termică a sticlei se determină experimental fie supunînd sticla la încălzire, fie la răcire bruscă.

Distrugerea sticlei în cazul unei răciri bruște rezultă ca urmare a faptului că între răcirea straturilor exterioare și a celor interioare apare un decalaj, straturile exterioare răcindu-se mai repede. Ca urmare, în sticlă iau naștere tensiuni interne care la începutul răcirii sînt de tracțiune în straturile exterioare și de compresiune în staturile interioare. Dacă efortul la tracțiune depășește rezistența epruvetei, aceasta se distruge.

În cazul unei încălziri bruște, în straturile exterioare — care se dilată — vor lua naștere eforturi la compresiune.

Deoarece rezistența la compresiune a sticlelor este cu mult mai mare ca la tracțiune, rezultă că sticlele rezistă mai bine la o încălzire rapidă,

decît la o răcire rapidă. Astfel unele sticle nu rezistă la o răcire bruscă de circa 60°C, în schimb rezistă la o încălzire bruscă de cîteva sute de grade (circa 450°C).

Stabilitatea termică a sticlelor se calculează cu relaţia lui Winkelmann:

$$t_2 - t_1 = \Delta t = n \frac{\sigma_t}{\alpha E} \sqrt{\frac{\lambda}{c\rho}}$$

unde:

n = constantă;
σ_t = rezistenţa la tracţiune;
α = coeficientul de dilatare termică;
E = modulul de elasticitate;
λ = conductibilitatea termică;
c = căldura specifică;
ρ = densitatea.

Deoarece multe din mărimile cuprinse în relaţie variază foarte puţin (spre deosebire de coeficientul de dilatare termică) formula anterioară poate fi redusă la forma:

$$\alpha \cdot \Delta t = 1150 \cdot 10^{-6}$$

Deoarece rezistenţa la şoc termic depinde de foarte mulţi factori, dintre care unii nu sînt cuprinşi în relaţie (forma şi grosimea probei, modul de solicitare al probei etc.), există diferenţe între rezultatele calculate şi cele obţinute pe cale experimentală.

Pentru răcirea sticlei G. I. Bartenev propune relaţii de calcul particulare. Astfel în cazul cînd corpul de sticlă este răcit în întregime, rezistenţa la şoc se calculează cu formula:

$$\Delta t = \frac{\sigma_i(1 - \mu)}{\alpha E}$$

iar în cazul unei răciri locale a obiectului, rezistenţa la şoc se calculează cu formula:

$$\Delta t = \frac{3}{2} \cdot \frac{\sigma_i(1 - \mu)}{\alpha E}$$

În aceste relaţii:

σ_i = rezistenţa la încovoiere;
μ = coeficientul lui Poisson.

Desigur, cu cît o probă de sticlă este mai subţire şi cu cît are coeficient de conductibilitate termică mai mare, cu atît are o rezistenţă la şoc mai mare.

III.6.7. Stabilitatea chimică a sticlei

Stabilitatea chimică este rezistenţa sticlei faţă de agenţii chimici şi faţă de mediile cu caracter agresiv.

Sticla trebuie considerată ca un material cu o rezistenţă chimică deosebită. O dovedesc obiectele de sticlă dezgropate care, după peste

două mii de ani de atac al umidității și acizilor humici din sol, își păstrează încă integritatea. Într-adevăr, sticlele obișnuite rezistă atacului reactivilor obișnuiți, singurul acid care o atacă la temperatură ordinară, cu efecte decelabile imediat, fiind acidul fluorhidric. Nu trebuie înțeles însă că sticla nu este atacată de apă sau acizii obișnuiți, ci doar că vitezele de reacție sînt foarte mici și astfel sticla este practic foarte rezistentă.

III.6.7.1. Stabilitatea chimică a sticlelor silicatice

Acțiunea de dizolvare începe pe suprafața sticlei, care este cu mult mai reactivă decît miezul ei. Reactivitatea mărită a suprafeței se explică prin prezența unor legături nesaturate și printr-un conținut mai ridicat în alcalii. Migrarea alcaliilor spre suprafața sticlei are loc la temperaturi superioare lui T_g, datorită tensiunii lor superficiale inferioare componenților din sticlele obișnuite.

După modul de acțiune agenții agresivi se împart în două grupe distincte.

Grupa I cuprinde umiditatea atmosferică, apa, acizii și sărurile acide. Acești agenți reacționează în special cu silicații din sticlă și în foarte mică măsură cu SiO_2 aflat în exces în sticlă și deci nelegat sub formă de silicați. În urma atacului, pe suprafața sticlei se formează un strat alcătuit din produșii de distrugere ca: acidul silicic (din silicați) sub formă de gel, care este insolubil în apă, hidroxizii alcalini, hidrosilicații, hidroxizii metalelor, sărurile metalelor și silicea puțin hidratată provenind din SiO_2 aflat în stare liberă în sticlă.

Hidrații alcalini și alți produși ai distrugerii pot fi spălați sau nu — în funcție de condiții — de pe suprafața sticlei, în timp ce gelul de silice rămîne sub forma unei pelicule protectoare (cu o grosime de cîteva mii de Å) și pe măsură ce această peliculă se formează, acțiunea de distrugere este frînată.

Se poate formula ca o regulă generală faptul că stabilitatea sticlei față de apă crește cu scăderea polarizabilității ionilor de oxigen [13]. Polarizabilitatea ionilor de oxigen scade cu:

— creșterea numărului de cationi care înconjură ionul de oxigen, respectiv cu coordinația oxigenului;

— creșterea intensității cîmpului cationilor adiacenți;

— scăderea distanței dintre particule.

Rezultă astfel că suprafața unei sticle aflată sub compresiune va fi mai stabilă la atacul chimic decît dacă se află solicitată la tracțiune. De asemenea, o sticlă recoaptă, avînd o structură mai compactă, va fi mai stabilă chimic decît una răcită rapid (călită).

Procesul de hidroliză al sticlei se realizează în funcție de polarizabilitatea ionilor de oxigen și de compactitatea structurii pe două căi diferite:

1) prin adiția unui ion de OH^- la un cation a cărui coordinație va crește astfel, urmată de penetrația unui proton;

2) prin penetrația unui proton într-un anion polarizabil, urmată de adiția unui ion OH^-.

În cazul cînd conținutul în SiO_2 este mai mare decît 70%, deci într-o sticlă cu un grad ridicat de compactizare al rețelei, hidratarea sticlei se inițiază prin pătrunderea protonilor în învelișurile electronice ale ionilor de oxigen.

În general, sticlele cu conținut scăzut în alcalii au un caracter pronunțat nehigroscopic. Aceasta deoarece punctele supuse hidrolizei, respectiv grupele Si—O având oxigenul nepuntat și care au fost transformate în grupe Si—OH, sînt mult distanțate una de alta.

În cazul cînd conținutul în SiO_2 este sub 70%, în schimb conținutul în oxizi alcalini este ridicat, procesul hidrolizei începe prin adiționarea OH^- și este urmat de penetrația protonului. Acest mecanism de hidratare devine posibil datorită ruperii a numeroase legături Si—O—Si (ca urmare a conținutului ridicat în oxizi alcalini), ceea ce conduce la afînarea structurii și la posibilitatea creșterii coordinației ionilor Si^{4+} prin adiție de ioni OH^-. Aceste sticle au un caracter pronunțat higroscopic. Sub acțiunea apei, grupele Si—O aflate în număr mare pe suprafața sticlei (avînd oxigenul nepuntat) trec în grupări Si — OH. Prezența acestora creează posibilitatea stabilirii unor legături de hidrogen cu moleculele de apă.

Pe suprafața sticlei cu conținut ridicat în oxizi alcalini se formează un strat constituit dintr-o soluție concentrată de hidroxizi alcalini, proveniți din dezagregarea silicaților alcalini, care absorb — în continuare — noi cantități de apă, periclitînd integritatea sticlei. Acest pericol devine posibil atunci cînd conținutul în oxizi alcalini — din sticlele silicatice — depășește 17 % molare.

Ținînd seama de dependența dintre polarizabilitatea ionilor de oxigen și compoziția chimică a sticlei, se poate trage concluzia că oxigenii legați de un ion de siliciu și un ion alcalin (de exemplu Si—O—Na) vor fi cei mai polarizabili. Dimpotrivă, ionii de oxigen aflați între doi ioni de siliciu (Si—O—Si) care au cîmpul electrostatic puternic (sau în general, între cationi cu sarcină mare și cîmp puternic) sînt cei mai nepolarizabili.

Oxigenii aflați între un ion de siliciu și un cation calcoalcalin (de exemplu Si—O—Ca) au o polarizabilitate intermediară. Aceasta explică inerția mare a sticlei de cuarț față de agenții de atac din grupa întîi și faptul că sticla silico-sodică, care este foarte instabilă la atacul agenților chimici, este denumită și sticlă solubilă.

Schematic, reacția dintre grupele Si—O (siloxanice) de pe suprafața sticlei și apă (cu formarea grupărilor silanolice) este următoarea:

$$\begin{matrix} \equiv Si \\ \equiv Si \end{matrix} \!\!>\!\! O + H_2O \rightarrow \begin{matrix} \equiv Si{-}OH \\ \equiv Si{-}OH \end{matrix}$$

Grupele silanol există nu numai pe suprafața sticlei dar și în interiorul ei, dar în cantitate mult mai mică.

La atacul sticlei cu acizi, acidul silicic fiind un acid slab, este scos din combinațiile lui — silicați — de aproape toți acizii. Acidul silicic astfel format polimerizează repede și trece într-un gel, care acoperă sticla protejînd-o față de atacul în continuare.

Acțiunea agresivă a acizilor asupra sticlei crește aproximativ proporțional cu logaritmul concentrației pînă la $p\mathrm{H} = 1{,}5$, după care acțiunea acidului scade mult.

Creșterea stabilității sticlei la acțiunea acizilor se realizează mărind conținutul de SiO_2 sau de Al_2O_3, sau prin introducerea în compoziția sticlei de ZrO_2 sau TiO_2.

Grupa a II-a cuprinde agenții agresivi care acționează atît asupra silicaților cît și asupra silicei în exces, pe care o dizolvă, împiedicînd astfel formarea stratului protector de gel de silice. Distrugerea sticlei se face cu o viteză constantă, iar grosimea stratului corodat este proporțională cu timpul de atac. În urma atacului suprafața devine mată și sticla își pierde transparența.

Din această grupă de agenți agresivi fac parte soluțiile de hidroxizi, carbonați și fosfați.

Reacția dintre grupele siloxanice ale sticlei și soluțiile alcaline poate fi schematic reprezentată în felul următor

$$\equiv Si\diagdown\!\diagup O + 2\,NaOH \rightarrow 2 \equiv SiONa + H_2O$$
$$\equiv Si\diagup\!\diagdown$$

În urma atacului cu hidroxizi alcalini, sticla se transformă în anioni stabili de tipul SiO_4^{4-}, SiO_5^{2-} sau SiO_3^{2-} care nu mai polimerizează în mediul alcalin. De asemenea se pot forma compuși de felul aluminaților sau zincaților, iar metalele alcalino-pămîntoase formează hidrosilicați stabili în mediul alcalin.

În funcție de intensitatea acțiunii asupra sticlei, hidroxizii se dispun în următoarea ordine:

$$NaOH > KOH > LiOH > NH_4OH$$

$$Ba(OH)_2 > Sr(OH)_2 > Ca(OH)_2$$

Acțiunea cea mai energică dintre hidroxizi o are hidroxidul de sodiu, constituind așa-numită „anomalie sodică".

Distrugerea sticlei este influențată de concentrația hidroxidului. Astfel, pînă la concentrații egale cu 0,5 N, distrugerea este aproximativ proporțională cu logaritmul concentrației. La concentrații cuprinse între 0,5 N și 10 N, pentru sticlele bogate în SiO_2, grosimea stratului corodat crește proporțional cu concentrația; pentru sticlele bogate în PbO se atinge un maxim pentru soluții 6—7 N după care atacul diminuează mult; pentru sticlele cu conținut ridicat în CaO atacul nu este dependent de concentrația alcaliilor.

Chiar și în cazul atacului cu alcalii, se observă că la un moment dat viteza de atac începe să scadă. Dacă se înlocuiește soluția de atac cu una proaspătă, viteza de atac revine la cea inițială. Această scădere a intensității atacului în timp se datorește unor substanțe inhibitoare ca: $Al(OH)_3$, $Ca(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, care provin din sticlă și a căror acțiune este însemnată chiar și în concentrație de mg/litru. De aceea, pentru a ridica stabilitatea sticlei față de soluțiile alcaline, se introduc în compoziția sticlei oxizi de Al, Zn, și Be. Sticlele cu conținut ridicat în ZrO_2(15—20 %) au rezistența ridicată față de soluțiile alcaline.

Acțiunea fosfaților și carbonaților asupra sticlei este similară cu cea a hidroxizilor.

S-a constatat că amestecul de agenți de atac (și în special de carbonați cu hidroxizi) conduce la o intensificare a atacului.

III.6.7.2. Protejarea sticlelor silicatice față de agenți chimici

Reactivitatea suprafeței sticlei se datorește metalelor grele, grupelor siloxanice și silanolice dar mai ales alcaliilor. De aceea una dintre metodele folosite pentru a diminua reacționabilitatea sticlei este dezalcalinizarea suprafeței sticlei.

O altă metodă constă în acoperirea suprafeței sticlei cu uleiuri siliconice și fixarea acestei pelicule prin încălzire la 300—400°C.

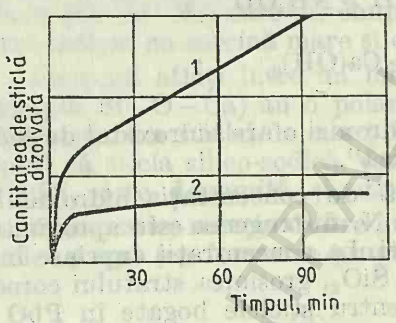
Rezultate bune se obțin și prin atacarea cu acizii a suprafeței sticlei (cînd se formează pelicula protectoare) urmată de un tratament termic la 400—450°C.

III.6.7.3. Stabilitatea chimică a sticlelor nesilicatice

Atacul chimic al sticlelor fosfatice și boratice este cu mult mai energic decît cel al sticlelor silicatice, din cauză că dezagregarea are loc fără formarea unei pelicule protectoare. Din acest motiv aceste sticle sînt dizolvate integral.

În fig. III.52 este prezentată comparativ variația solubilității în timp a unei sticle fosfatice în raport cu una silicatică.

Creșterea stabilității acestor sticle se realizează introducînd în compoziția lor o cantitate suficientă de oxizi de metale, astfel ca componentul vitrifiant (P_2O_5, B_2O_3) etc. să fie legat în întregime (ca fosfat, borat etc.).



III.52. Variația solubilității în timp a unei sticle fosfatice (1) și a unei sticle silicatice (2).

Prezența Al_2O_3 în aceste sticle ridică foarte mult stabilitatea chimică a acestor sticle.

Stabilitatea chimică a sticlelor atît silicatice cît și nesilicatice scade foarte mult la ridicarea temperaturii.

III.6.8. Proprietățile electrice ale sticlei

Cele mai importante proprietăți electrice ale sticlei sînt: conductivitatea electrică și proprietățile dielectrice.

III.6.8.1. Conductivitatea electrică a sticlei

Sticla este considerată un izolator, acest considerent fiind valabil doar în anumite condiții de compoziție și în anumite limite de temperatură.

Conductorii electrici transportă curentul prin intermediul electronilor sau ionilor liberi din interiorul lor. Sticla silicatică obișnuită este un conductor din clasa a II-a (conductor ionic) în care transportul curentului se face prin deplasarea ionilor mai mobili.

Sticla devine conductor electric prin încălzire la 200—500°C. Sticlele sînt ionic conductoare spre deosebire de metale și semiconductori care sînt — prin excelență — electronoconductoare. Există totuși unele sticle care prezintă conductivitate electronică.

Conducția ionică a sticlelor se realizează prin saltul ionilor modificatori mobili (de exemplu alcalini) dintr-un gol în alt gol vecin.

Dacă se compară variația conductivității cu temperatura la un silicat cristalin și la același silicat în stare vitroasă, se constată că în primul caz variația conductivității este mică pînă la temperatura de topire, unde se constată o creștere bruscă, în timp ce la sticle variația este continuă. Aceasta ilustrează caracterul continuu al transformărilor structurale la sticle. Totuși, sub temperatura de topire (250°C sub această temperatură pentru metasilicatul de sodiu vitros), sticlele prezintă o variație mai bruscă a conductivității, ilustrînd peste această temperatură transformări structurale mai bruște, care conduc la o creștere mai accentuată a mobilității ionilor alcalini, fenomen denumit „anomalia" conductivității electrice a sticlei.

Pînă la temperatura de topire sticlele sînt considerate conductori unipolari. Peste această temperatură în unele topituri s-a pus în evidență și o mobilitate — chiar dacă mai mică — a anionilor, topitura devenind astfel un conductor polipolar.

Conducția electrică a sticlei este caracterizată prin conductivitatea electrică specifică K care reprezintă conductivitatea unui corp de formă cilindrică, cu secțiunea de 1 cm^2 și lungimea de 1 cm, și are dimensiunea $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$. Valoarea inversă a lui K este rezistivitatea electrică specifică ρ care are dimensiunile $\Omega \cdot cm$.

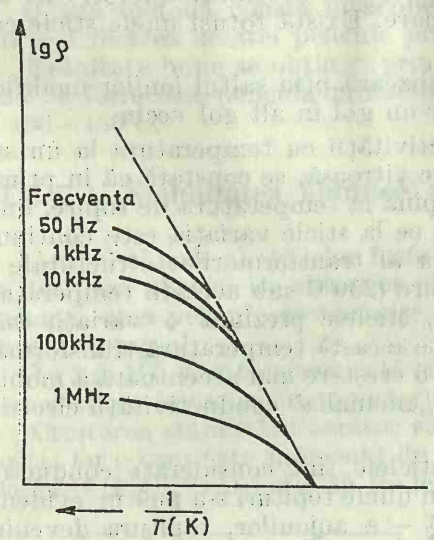
Măsurarea acestei proprietăți se face mai ales în curent alternativ, în scopul evitării unor fenomene de polarizație, care la temperaturi ridicate devin importante. Fenomenul de polarizare apare în cazul aplicări unei tensiuni continue și are ca efect scăderea în timp a intensității curentului la trecerea prin sticlă. Valorile obținute în acest fel pot fi însă influențate — la temperatura ordinară — de pierderile dielectrice. În fig. III.53 se prezintă influența temperaturii și a frecvenței asupra rezistivității sticlei. Influența frecvenței este neînsemnată pentru sticla topită. Conductivitatea sticlei nu este mult influențată de intensitatea cîmpului electric pînă ce aceasta nu depășește valori de ordinul miilor de kV/m.

În general, procesul de cristalizare conduce la o compactizare a structurii, ceea ce frînează mobilitatea ionilor alcalini și determină scăderea conductivității. Aceste efecte devin mai importante prin includerea ionilor alcalini în faza care cristalizează.

Valorile rezistivității dobîndite prin măsurări făcute pînă la 100°C sînt influențate de conductivitatea superficială, influență care este cu atît mai însemnată cu cît umiditatea atmosferică este mai mare și cu cît sticla este mai bogată în alcalii.

Cînd vorbim despre conductivitatea electrică a sticlei, trebuie să facem distincție între conductivitatea superficială și conductivitatea de volum.

La temperatură ordinară are importanță practică doar conductivitatea superficială, iar cea de volum este neglijabilă.



III.53. Influența temperaturii și a frecvenței de măsurare asupra rezistivității sticlelor.

III.6.8.1.1. Conductivitatea superficială a sticlei

Valoarea ei este dependentă de umiditatea atmosferică relativă și compoziția chimică a sticlei. Astfel creșterea conținutului în oxizi alcalini determină creșterea de cîteva ori a conductivității superficiale.

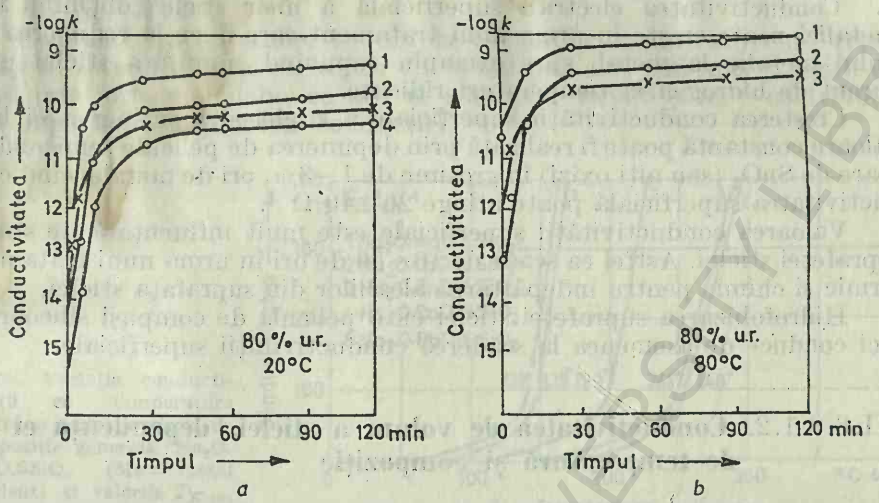
Sub acțiunea umidității atmosferice suprafața sticlei suferă un proces de hidroliză, formîndu-se pe suprafața ei straturi în care ionii de sodiu devin mai mobili, ceea ce face ca conductivitatea superficială să fie mai mare ca cea de volum. Creșterea temperaturii pînă la 100°C accelerează procesul hidrolizei și face să crească conductivitatea superficială. Peste temperatura de 100°C conductivitatea superficială atinge valoarea conductivității de volum.

Creșterea umidității relative atmosferice poate mări conductivitatea superficială a fibrelor de sticlă de 2—14 ori, și în general a tuturor sticlelor [145—146].

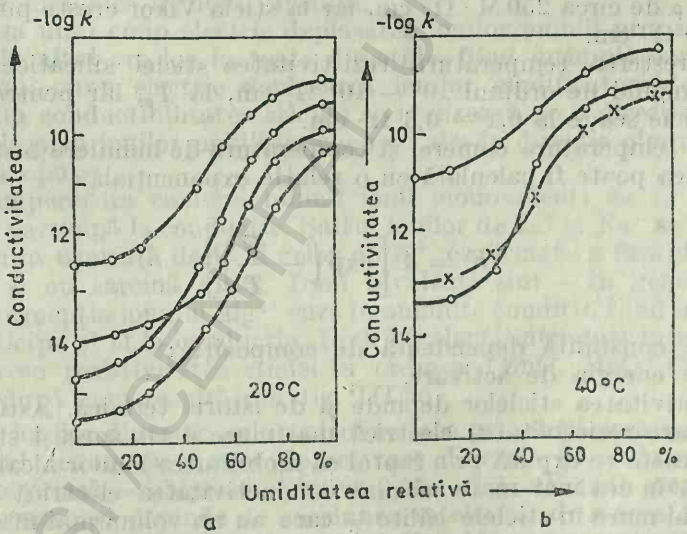
Diferența între conductivitatea unei probe de sticlă măsurată în atmosferă uscată și în atmosferă cu 100 % umiditate reprezintă valoarea conductivității superficiale și are dimensiunea Ω^{-1}. Conductivitatea electrică superficială specifică reprezintă conductivitatea unui pătrat din suprafața sticlei, cu laturile de 1 cm, electrozii fiind fixați pe laturile opuse.

În fig. III.54 a, b este prezentată variația conductivității superficiale a unor probe din sticlă, încălzită la 500°C în funcție de timp și temperatură, iar în fig. III.55 conductivitatea electrică superficială a unei sticle în funcție de umiditatea relativă [147].

Datele din literatură privind proprietăţile superficiale ale sticlei sînt contradictorii. Aceste contradicţii au multiple motivaţii. Astfel forţele de legătură sînt diferite pe suprafaţă (care este sediul unei asimetrii) în raport cu cele din volumul sticlei.



III.54 *a* şi *b*. Conductivitatea electrică superficială a unor sticle în funcţie de timp: 1 = sticlă plană; 2 = sticlă silico-calco-sodică cu 2,5% B_2O_3; 3 = sticlă borosilicatică; 4 = sticlă pentru lămpi cu incandescenţă.



III.55 *a* şi *b*. Conductivitatea electrică superficială a unor sticle în funcţie de umiditatea relativă.

Proprietăţile superficiale sînt mult influenţate de antecedentele termice ale sticlei, precum şi de reacţiile care au loc pe suprafaţă, reacţii care — în general — conduc la creşterea stabilităţii termodinamice a suprafeţei sticlei. Astfel de reacţii sînt: adsorbţia vaporilor de apă din atmosferă, polarizarea şi gruparea unor ioni cu formarea unor unităţi

structurale cu număr de coordinație anormal, precum și migrarea (la temperaturi mai mari ca T_g) și concentrarea pe suprafața sticlei a unor ioni care scad energia specifică a suprafeței (oxizi alcalini, oxid de bor, oxid de plumb etc.).

Conductivitatea electrică superficială a unor sticle conținînd ioni metalici poate crește în urma unui tratament care duce la reducerea ionului metalic la metal, spre exemplu supunînd suprafața sticlei unui curent de hidrogen la temperaturi ridicate.

Creșterea conductivității superficiale a sticlei și menținerea ei la o valoare constantă poate fi realizată prin depunerea de pelicule semiconductoare de SnO_2 (sau alți oxizi) în grosime de 1—3 μ, ori de metale, cînd conductivitatea superficială poate atinge 20—40 Ω^{-1}.

Valoarea conductivității superficiale este mult influențată de starea suprafeței sticlei. Astfel ea scade de 10—50 de ori în urma unui tratament termic și chimic pentru îndepărtarea alcaliilor din suprafața sticlei.

Hidrofobizarea suprafeței sticlei cu o peliculă de compuși silicoorganici conduce de asemenea la scăderea conductivității superficiale.

III.6.8.1.2. Conductivitatea de volum a sticlei, dependența ei de temperatură și compoziție

Rezistivitatea sticlelor silicatice obișnuite este sub 10^{11} $\Omega \cdot$ cm la temperatura camerei, iar la sticlele boratice scade pînă la circa $10^5 \Omega \cdot$ cm. Sticlele semiconductoare au rezistivitatea chiar sub 10^4 $\Omega \cdot$ cm. Sticla Pirex are ρ de circa 250 M $\cdot \Omega \cdot$ cm, iar la sticla Vikor crește pînă la circa 30 000 M $\cdot \Omega \cdot$ cm.

Cu creșterea temperaturii rezistivitatea sticlei silicatice obișnuite scade, ajungînd de ordinul $10^4 - 10^5$ $\Omega \cdot$ cm, la T_g, iar pentru topitura acestei sticle scade la 0,1 — 0,3 $\Omega \cdot$ cm.

Între temperatura camerei și temperatura de înmuiere a sticlei, conductivitatea poate fi calculată cu o relație exponențială:

$$K = A\left[\exp\left(-\frac{E}{T}\right)\right],$$

unde:

A = constantă dependentă de compoziție;

E = energia de activare.

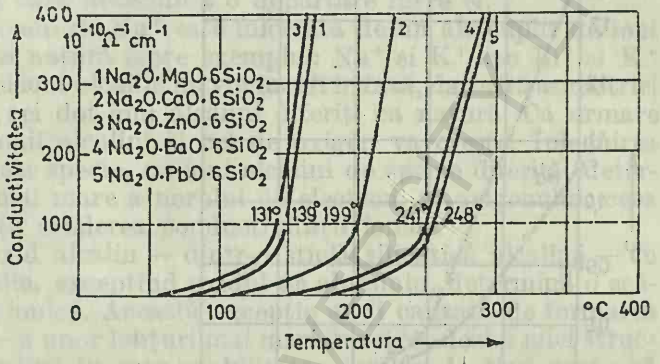
Rezistivitatea sticlelor depinde și de istoria termică. Astfel o sticlă recoaptă are rezistivitatea electrică mai mare decît aceeași sticlă călită [148]. Aceasta se explică prin faptul că mobilitatea ionilor alcalini — care determină în cea mai mare măsură conductivitatea electrică a sticlelor — este mai mare în sticlele călite — care au un volum mai mare — decît în cele recoapte, care au o structură mai densă.

Se obișnuiește ca pentru caracterizarea sticlelor (sub raportul conductivității electrice) să se folosească temperatura propusă de Gehlhoff și Thomas pentru care conductivitatea electrică este: $K = 100$ M $\cdot \Omega^{-1} \cdot$ cm^{-1} care se notează $T_{K.100}$. Aceasta este o mărime standard (pentru care $\rho = 10^8 \Omega \cdot$ cm) care permite compararea sticlelor între ele. Cu cît este mai mare valoarea lui $T_{K.100}$ cu atît este mai mare rezistivitatea sticlei.

Pentru sticlele silicatice $T_{K.100}$ variază între 140 și 200°C, pentru sticlele electrotehnice între 140 și 400°C, iar pentru sticla de cuarț are valoarea de 600°C.

Dependența conductivității unor sticle de temperatură este prezentată în fig. III.56.

Conductivitatea sticlei se datorește ionilor modificatori de rețea aflați în interstițiile acesteia. Cu cît acești ioni sînt mai mici și legați de rețea prin forțe mai slabe, cu atît ei sînt mai mobili și au o contribuție mai importantă în procesul conducției.



III.56. Variația conductivității cu temperatura pentru o serie de sticle de compoziție generală: $Na_2O.Me_2O.6SiO_2$ (Me = metal bivalent) și valorile $T_{K.100}$ pentru aceste sticle.

În cazul sticlelor silico-calco-solide obișnuite, aceste condiții sînt îndeplinite mai ales de ionii alcalini.

În lipsa unui cîmp electric deplasarea ionilor mobili prin salturi dintr-un gol în altul are loc în toate direcțiile, fiind întîmplătoare. Sub influența unui cîmp electric deplasarea ionilor modificatori de rețea (și prin aceasta conductibilitatea sticlei) se realizează pe o direcție preferențială. Deplasarea ionilor mobili se face mai ales în direcția cîmpului, decît în direcția opusă.

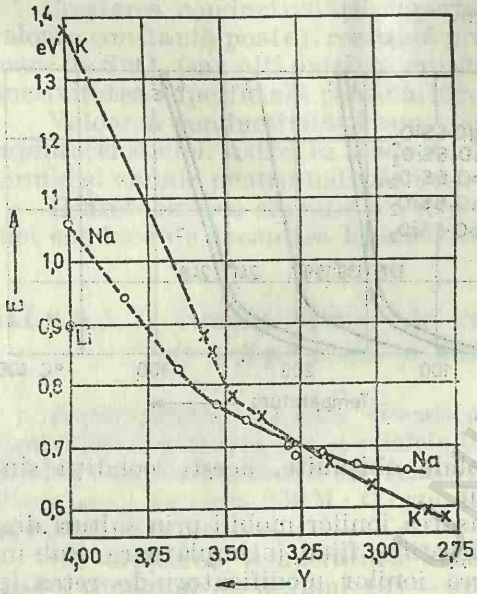
La temperatura camerei numai ionii monovalenți ca Li^+, Na^+, și uneori K^+ participă la conducție. Saltul ionilor de Li^+ și Na^+ se realizează cu mai multă ușurință decît al celor de K^+, ca urmare a faptului că sînt ioni mici și cu sarcină joasă. Ionii bivalenți sînt — în general — ioni imobili cu excepția ionului Mg^{2+} care în anumite condiții, fiind un ion mic, poate participa și el la conducție. Ionii bivalenți introduși în compoziția sticlei măresc rezistivitatea sticlei în ordinea: ZnO, MgO, CaO, BaO, PbO, așa după cum rezultă din fig. III.56.

Saltul ionilor dintr-un gol în altul se face prin depășirea unei bariere de potențial denumită energie de activare. Energia de activare (E) are valoarea cuprinsă — obișnuit — între 0,55 — 1,1 eV (sub temperatura de transformare) și depinde de coeziunea rețelei (și de starea legăturilor Si—O) care se exprimă prin valoarea lui Y și de natura cationilor mobili. Respectiv, cu cît valoarea lui Y este mai mică, cu atît rețeaua vitroasă are coeziunea mai mică și valoarea lui E scade, așa cum se observă în cazul sticlelor silicatice alcaline prezentate în fig. III.57, care redă dependența între E și Y pentru sticle silicatice de litiu, sodiu și potasiu [149], pentru temperaturi sub T_g.

După cum se observă în fig. III.57 pentru sticlele silicatice alcaline avînd Y mare ($4 > Y > 3{,}2$) cu cît raza ionului este mai mică cu atît E

este mai mic și deci mobilitatea dintr-un gol în altul este mai mare, fiind dependentă în mai mare măsură de factorii geometrici, decît de tăria legăturilor dintre cation și rețeaua vitroasă.

Pe măsură ce valoarea lui Y scade, interstițiile din rețea sînt tot mai largi și în aceste condiții crește posibilitatea de mișcare și a ionilor metalici cu raze mai mari. Pentru valori ale lui Y sub 3,2 se observă că E pentru



III.57. Valorile energiei de activare E în funcție de Y pentru sticle silicatice cu litiu, sodiu și potasiu.

ionii de K^+ devine mai mic decît pentru cei de Na^+ ceea ce se explică prin creșterea interstițiilor din rețea, dar și prin legăturile mai slabe între ionii de K^+ și ionii înconjurători, decît în cazul ionilor de Na^+. Schimbarea pantei curbei pentru ionii de K^+ la $Y = 3,4$ ilustrează momentul în care diametrul interstițiilor (prin care se deplasează ionii) este egal cu diametrul ionilor de potasiu.

În cazul sticlelor boratice alcaline E scade invers ca la cele silicatice alcaline, respectiv în direcția Li→Na→K așa după cum rezultă din tabelul III. 19.

Tabelul III.19

Dependența între E și Y pentru unele sticle boratice alcaline [150]

	$Y = 23,02$	$Y = 2,88$	$Y = 2,58$
Li^+	0,83	0,86	0,71
Na^+	0,74	0,77	0,67
K^+	0,60	0,62	0,47

Datele cuprinse în tabel au fost obținute prin măsurători între 450—1000°C, iar creșterea lui E între $Y = 3{,}02$ și $Y = 2{,}88$ nu a fost explicată.

Procesul conducției în sticle este condiționat de asemenea de interacțiunea dintre ioni, care este legată de mărimea razelor ionice și care condiționează posibilitatea ca oscilațiile a doi ioni să fie, sau nu, în fază. Astfel în rețeaua silicatului de sodiu interacțiunea dintre o pereche de ioni de Na^+ și același ion de O^{2+} nepuntat face ca oscilațiile termice să fie în fază. În acest sistem există două feluri de interacțiuni: pe de o parte o atracție între ionii de Na^+ și cei de O^{2-} care determină o apropiere între cei doi cationi de Na^+ și — pe de altă parte — o respingere între acești cationi (de semn egal) care determină o depărtare între ei.

Dacă perechea de ioni de Na^+ este înlocuită de un alt cuplu de ioni alcalini, diferiți însă ca natură (spre exemplu: Na^+ și K^+ sau Li^+ și K^+ etc.), vibrațiile celor doi ioni alcalini nu vor mai fi în fază, datorită asimetriei introdusă în rețea de cei doi ioni alcalini diferiți ca natură. Ca urmare interacțiunea dintre ionii alcalini și cel de oxigen va crește. Înlocuirea ionilor alcalini de aceiași specie, cu ioni alcalini de specie diferită, determină o compactizare mai mare a norului de electroni ai oxigenului, ceea ce are drept consecință scăderea conductivității ionice.

Înlocuirea unui oxid alcalin — dintr-o sticlă silicatică alcalină — cu oricare alt oxid nealcalin, exceptînd oxidul de aluminiu, determină o scădere a conductivității ionice. Această excepție ar fi cauzată de formarea — în prezența Al_2O_3 — a unor lanțuri mai mari în rețea, deci a unei structuri mai relaxate, condiții în care mobilitatea ionilor de Na^+ poate să crească [152]. După Weyl și Marboe prin introducere de Al_2O_3 în sticla de silicat de sodiu pur (în care ionii de Na^+ se leagă de oxigeni nepuntați) oxigenii devin puntați și aceștia leagă mai slab ionii de Na^+ care astfel devin mai mobili.

Există o dependență importantă între mărimea ionilor alcalini și mobilitatea lor în rețeaua vitroasă. Astfel pentru ionii de Na^+ și K^+ raportul mobilității acestora este de 100 : 10. În schimb mobilitatea ionului de Ca^{2+} este de numai 1. De altfel, așa cum s-a mai arătat, mobilitatea ionilor metalelor bivalente în rețeaua vitroasă este cu mult mai mică. Astfel în cazul sticlelor silico-alcaline cu conținut ridicat în alcalii, metalele bivalente nici nu participă — după Mazurin — la transportul electricității [151].

Introducerea de oxizi ai metalelor bivalente în sticla silicatică alcalină scade — în general — mobilitatea ionilor alcalini. Rezistivitatea electrică a sticlelor crește la înlocuirea SiO_2 cu un oxid de metal bivalent și această creștere este aproximativ proporțională cu mărimea ionului bivalent.

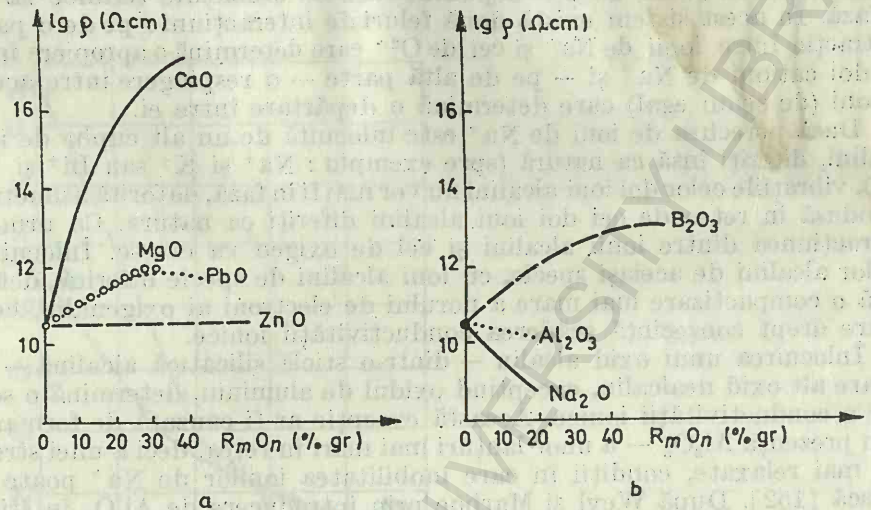
Dependența între natura unor ioni și conductivitatea unor sticle silicatice este prezentată în fig. III.58 a și b.

Prezența în sticlă a unor ioni bivalenți mai mari (ca de exemplu: Ca^{2+} și Pb^{2+}) determină o scădere mai accentuată a mobilității ionilor alcalini, în timp ce în prezența unor ioni bivalenți mai mici (spre exemplu: Be^{2+}, Mg^{2+} și Zn^{2+}) acest efect este mai slab și deci rezistivitatea electrică a sticlelor silicatice alcaline crește în mai mică măsură.

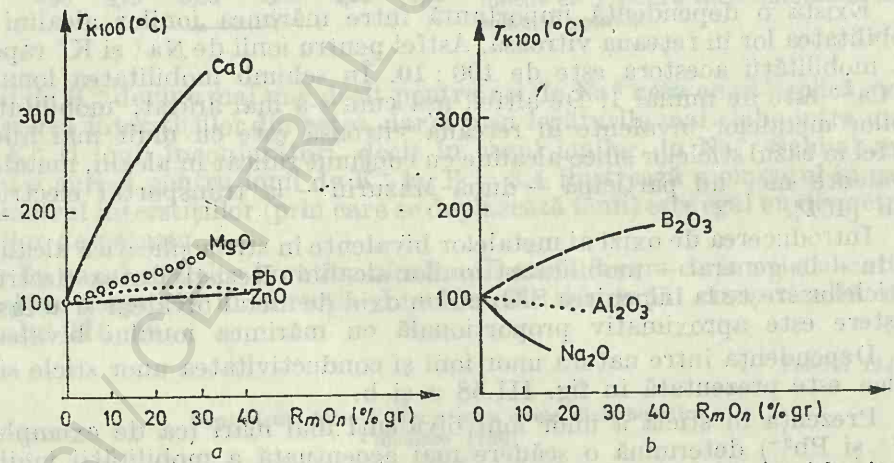
În cazul sticlelor cu ioni bivalenți mari, prin creșterea razei ionului bivalent, legăturile dintre ionii alcalini și ionii de O^{2+} (care devin astfel mai polarizabili) devin mai tari și ionii alcalini migrează mai greu. Scăderea mobilității ionilor alcalini în acest caz se mai poate explica și prin faptul că prin creșterea razelor ionilor bivalenți, crește și cifra de coordi-

nație a acestora (formînd poliedri de tipul $[MeO_6]$, $[MeO_8]$ etc., ceea ce duce la compactizarea structurii și implicit la frînarea mobilității ionilor alcalini.

Dimpotrivă, ionii bivalenți mai mici (de exemplu: Ba^{2+}, Mg^{2+} și Zn^{2+}) formează poliedrii de tipul $[MeO_4]$ a căror prezență frînează în mai mică măsură mobilitatea ionilor alcalini.



III.58 *a* și *b*. Modificarea rezistivității la 25°C a unei sticle $Na_2O - SiO_2$ (15 : 85% g) la înlocuirea SiO_2 cu un alt oxid.



III.59 *a* și *b*. Modificarea valorii $T_{K.100}$ a unei sticle $Na_2O.SiO_2$ (15 : 85% g) la înlocuirea SiO_2 cu un alt oxid.

III.6.8.1.3. Sticle semiconductoare

Aceste sticle au conductivitatea electrică ridicată. Sticlele convenționale sau clasice (spre exemplu sticla silico-calco-sodică) nu posedă conductivitate electronică. Introducînd în compoziția lor unii ioni tran-

ziționali, aceste sticle dobîndesc o anumită conductivitate electronică [153—157].

În sticlele semiconductoare, conducerea curentului se realizează de către electroni și lacune. Predominarea uneia dintre cele două forme de conducție depinde de compoziția chimică a sticlei. Astfel conductivitatea electronică predomină în sticlele semiconductoare oxidice (care vor fi în special discutate în acest capitol), iar în sticlele semiconductoare pe bază de S, Se, Te (sticle calcogenidice) predomină conductivitatea lacunară. În ambele cazuri conducția ionică a curentului are importanță secundară.

Avantajul sticlelor cu conductivitate electronică, în contrast cu monocristalele folosite în dispozitivele electronice, constă în faptul că nu le sînt impuse condiții deosebite de puritate.

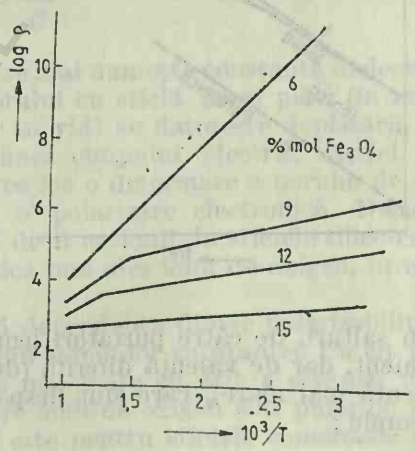
Dependența rezistivității sticlelor cu conducție electronică de temperatură, este dată de relația:

$$\log \rho = A + E/2\,kT,$$

unde E reprezintă diferența de energie dintre banda de valență și banda de conducție.

Variația rezistivității sticlelor semiconductoare oxidice cu temperatura ilustrează existența simultană a două mecanisme de conducție. Astfel, la temperatură joasă predomină conductivitatea electronică, în timp ce la temperatură ridicată conductivitatea ionică, așa după cum rezultă din fig. III.60[155].

În timp ce sticla cu conținut de 15 % Fe_2O_3 prezintă o conducție mai ales electronică, iar cea cu 6 % Fe_2O_3 o conducție pur ionică, sticlele



III.60. Rezistivitatea specifică a unor sticle cu fier în funcție de temperatură.

cu conținut intermediar de Fe_2O_3(9 și 12 %) prezintă ambele tipuri de conducție.

Determinarea prin măsurători a naturii conductivității electrice în sticle este dificilă, neexistînd o metodă sigură pentru aceasta. Totuși există anumite comportări care permit diferențierea celor două feluri de conducții. Astfel se știe că după trecerea îndelungată a curentului într-un

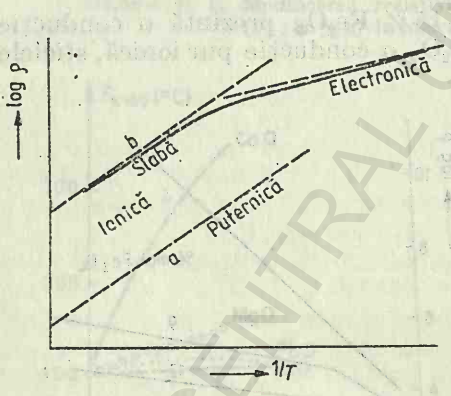
cîmp de tensiune continuă, sticlele cu conducție electronică nu suferă o modificare a conductivității lor specifice, în timp ce sticlele cu conducție ionică prezintă fenomene de polarizare. Pentru acest ultim tip de sticle (ionice) măsurătorile de conductivitate nu sînt reproductibile — din acest motiv — decît după inversarea direcției cîmpului și aceste sticle se „epuizează" ca urmare a electrolizei care are loc în timpul trecerii curentului. Totodată aceste sticle sînt mai sensibile la tratamente termice. Sticlele cu conductivitate pur ionică, recoapte, au rezistivitate mai mare decît cele călite, ceea ce nu este cazul pentru sticlele cu conducție electronică, la care însă nivelele de conductibilitate sînt influențate sensibil de tratamentele consecutive.

Pentru a realiza o sticlă tradițională cu conductivitate electronică, se pornește de la o sticlă de bază care trebuie să îndeplinească anumite condiții, ca de exemplu:

— Să aibă rezistivitate electrică ridicată, suprimînd cît mai mult posibil conductivitatea ionică, favorizînd-o pe cea electronică la temperatură joasă (curba b din fig. III.61). Rezistivitatea ridicată a sticlelor se poate realiza asigurînd acesteia o structură compactă, printr-un conținut scăzut în alcalii, sau împiedicînd migrarea acestora prin introducerea unor ioni mari (plumb, bariu etc.) și imobili care „blochează" ionii alcalini.

— Adaosul oxizilor metalelor tranziționale la sticla de bază să nu scadă capacitatea de vitrifiere a acesteia.

În sticlele conținînd ioni ai metalelor tranziționale, conducția electronică are un caracter discontinuu, transferul electronilor făcîndu-se



III.61. Principiul fabricării de sticle convenționale cu conductivitate electronică.

prin salturi, de către purtători lenți între doi ioni metalici ai aceluiași element, dar de valență diferită (de la cel cu valență mai mică, la cel cu valență mai mare), care sînt despărțiți printr-un ion de oxigen), ca de exemplu:

$$Me^{2+}—O—Me^{3+} \rightarrow Me^{3+}—O—Me^{2+}$$

Ionii de valență diferită trebuie să se găsească într-un anumit raport, a cărui mărime depinde de alcalinitatea sticlei de bază, de temperatura de topire a compusului ales și de presiunea de oxigen din atmosfera cuptorului. Spre exemplu, într-un mediu alcalin potențialul de oxido-reducere V^{5+}/V^{4+} scade de la 4 la 0 și de asemenea raportul V^{5+}/V^{4+}, ceea ce influen-

țează puternic conductivitatea sticlei. Potențialul de oxido-reducere (în topituri) crește în direcția borați → silicați și fosfați.

Avînd în vedere schimbul de sarcini între ionii metalici învecinați, aceștia trebuie să fie într-o cantitate suficientă pentru a asigura o apropiere, respectiv distanța „critică" dintre ionii $Me^{2+} - Me^{3+}$.

Dintre sticlele de bază convenționale, bune conducătoare, se pot aminti cele alumino-silicatice, alumino-boratice și cele din sistemul V_2O_5—P_2O_5.

Prezența ionilor de oxigen nepuntați sau liberi are acțiune pozitivă, acești ioni (care se găsesc mai ales în sticlele cu conținut redus de ioni formatori), participînd direct la procesul conducției.

Compușii ionilor tranziționali cei mai indicați pentru a fi introduși în sticlele semiconductoare sînt cei de Fe, Mn, Co, Cr, Ni, Mo etc.

III.6.8.2. Proprietățile dielectrice ale sticlei

Aceste proprietăți se referă la: permitivitatea dielectrică, pierderile dielectrice și rezistența dielectrică.

III.6.8.2.1. Permitivitatea dielectrică a sticlei

Permitivitatea dielectrică (ε) a unui dielectric (sticlă) este dată de raportul între capacitatea unui condensator avînd între plăci dielectricul (C_x) și capacitatea aceluiași condensator fără dielectric (C) în vid (sau în aer uscat):

$$\varepsilon = \frac{C_x}{C}$$

În mod obișnuit această mărime se mai numește constantă dielectrică.

Creșterea capacității condensatorului cu sticlă între plăci (în raport cu capacitatea aceluiași condensator în vid) se datorește deplasării, respectiv orientării sarcinilor sub acțiunea cîmpului electric. Astfel, sub acțiunea unui cîmp electric poate avea loc o deformare a norului de electroni din jurul unui ion, respectiv o polarizare electronică. Deoarece anionii au polarizabilitate mai mare decît cationii, în sticlele silico-calco-sodice, vor suferi polarizare electronică mai ales ionii de oxigen, în urma căreia gradul de interacțiune scade.

Rezultă deci că ε caracterizează dependența dintre polarizabilitatea unei substanțe și scăderea interacțiunii sarcinilor substanței. Cu cît polarizabilitatea ionilor componenți este mai mare cu atît ε este mai mare. Spre exemplu, sticla de cuarț, în care ionii de oxigen sînt puternic polarizați, are $\varepsilon = 3{,}75$. Valoarea lui ε este pentru sticlele comerciale obișnuite cuprinsă între 5 și 9 și crește la sticlele cu conținut ridicat în alcalii peste 9 și la cele cu mult PbO și BaO peste 10.

Dependența între constanta dielectrică și polarizabilitatea unui material se exprimă printr-o relație simplă de forma [61].

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\alpha,$$

unde α este polarizabilitatea materialului respectiv.

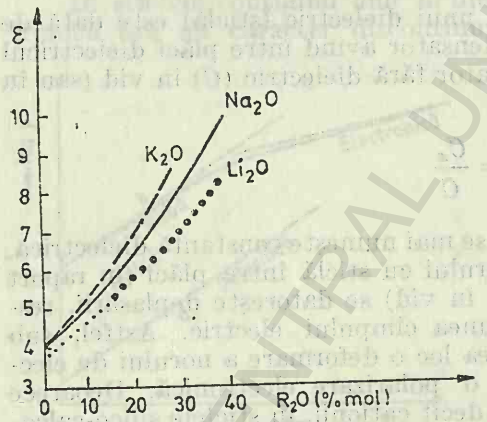
În afara polarizării electronice, în sticlele obișnuite mai poate avea loc, sub acțiunea unui cîmp, o polarizare atomică care conduce la variații mici ale distanțelor dintre particule și în mai mică măsură o polarizare de orientare, în cazul existenței unor dipoli.

Creșterea numărului de oxigeni nepuntați (prin introducere de ioni modificatori) determină creșterea constantei dielectrice. Cu cît intensitatea cîmpului ionului modificator este mai mică, polarizabilitatea oxigenului nepuntat va fi mai mare și la fel și constanta dielectrică. Această dependență este ilustrată în fig. III.62, din care rezultă că pentru același conținut în oxid alcalin (în sticlele silicatice alcaline) constanta dielectrică crește în direcția Li → Na → K [158].

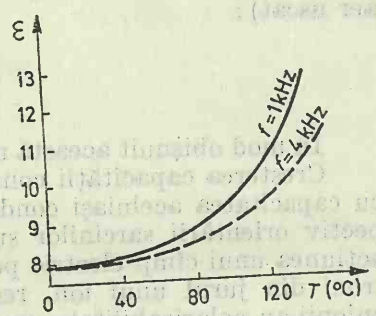
O influență similară se constată și în cazul introducerii oxizilor calco-alcalini.

Creșterea temperaturii determină o creștere importantă a constantei dielectrice (ca urmare a creșterii mobilității cationilor) așa după cum se observă în fig. III.63 [159]. Din aceeași figură rezultă că creșterea frecvenței de măsurare determină scăderea constantei dielectrice, aceasta datorită faptului că numai pentru frecvențe relativ joase cationii din sticlă pot urma deplasarea cîmpului.

Sticlele cristalizate au valori mai mici ale lui ε ca urmare a rigidității ionilor în rețea, ceea ce determină o polarizabilitate redusă.



III.62. Constanta dielectrică a sticlelor binare de silicați alcalini, măsurată la o frecvență de $4{,}6 \cdot 10^8$Hz și la temperatura ordinară.



III.63. Dependența între constanta dielectrică de temperatură și frecvență pentru o sticlă de compoziție: $Na_2O : CaO : SiO_2 = 16 : 10 : 74\%$ g.

Calculul aditiv al constantei dielectrice se poate face cu ajutorul formulei [61]

$$\varepsilon = \varepsilon_i \gamma_i,$$

unde:

ε_i = coeficienții de calcul pentru oxizi, prezentați în tabelul III.20;

γ_i = fracții molare.

Eroarea este de 2—3% pentru sticlele silicatice și 4—6% pentru cele borosilicatice, la 20°C și la o frecvență de $4{,}5 \cdot 10^8$Hz.

Tabelul III.20

Valorile coeficientului ε_i pentru calcularea permitivității dielectrice

Oxidul	ε_i	Oxidul	ε_i
SiO_2	3,8	ZnO	14,4
TiO_2	25,5	BaO	20,5
B_2O_3	3,8	SrO	18,0
Al_2O_3	9,2	CaO	17,4
NiO	13,4	MgO	15,4
CoO	15,2	BeO	13,8
(FeO)	16,0	K_2O	16,0
(MnO)	13,8	Na_2O	17,6
PbO	22,0	Li_2O	14,0
CdO	17,2		

III.6.8.2.2. Pierderile dielectrice ale sticlei

Reprezintă energia care se consumă prin încălzirea dielectricului (datorită vibrațiilor componenților structurali) sub acțiunea unui cîmp electric alternativ. Aceste pierderi (exprimate în wați) rezultă din relația

$$P = V \cdot I \cos \varphi$$

în care φ este unghiul de defazaj dintre intensitatea curentului (I) și diferența de potențial (V).

Pentru conductorii reali φ este întotdeauna mai mic decît 90° cu o cantitate δ. În felul acesta relația anterioară devine:

$$P = V \cdot I \cos (90 - \delta) = V \cdot I \sin \delta = V \cdot I \cdot \operatorname{tg} \delta$$

Astfel tg δ reprezintă o măsură a energiei consumate în sticlă ca urmare a polarizărilor posibile sub acțiunea unui cîmp electric și a pierderilor prin conductivitate, ca urmare a deplasării ionilor modificatori de rețea.

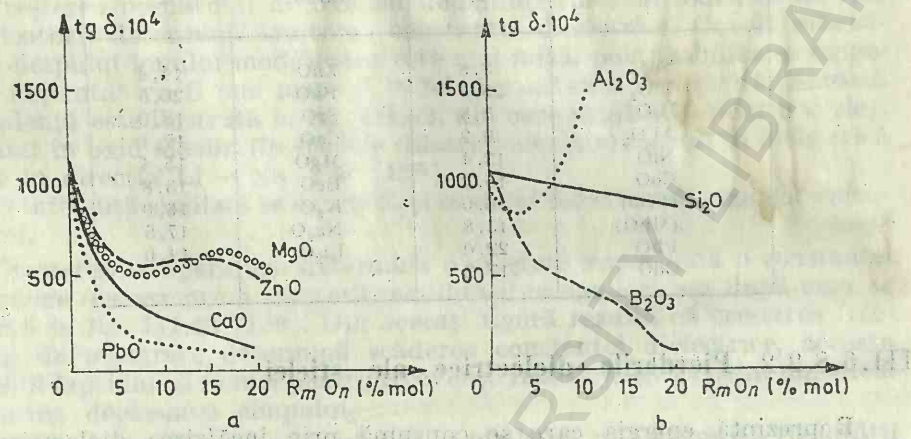
Mărimea pierderilor dielectrice este influențată de compoziția chimică a sticlei, temperatură și frecvența curentului.

Astfel sticla de silice, care este un foarte bun izolator electric, avînd o structură rigidă, va avea pierderi dielectrice mici ($\operatorname{tg}\delta = 5 \cdot 10^{-4}$ pentru o frecvență de 1 kHz), în schimb în sticlele bogate în alcalii tg δ crește mult. Sticlele cu pierderi dielectrice mici sînt cele cu conținut redus de ioni alcalini mobili. În seria ionilor alcalini, mobilitatea scade de la litiu la cesiu. Astfel și pierderile dielectrice (prin migrarea ionilor) scad în aceeași direcție.

Dependența tg δ de compoziția chimică în cazul înlocuirii unor ioni cu alți ioni, pentru unele sticle silicatice (la frecvența de 1 kHz), este prezentată în fig. III.64 a și b [160].

Pierderile dielectrice sînt minime la temperatură ordinară. Cu creșterea temperaturii crește și tg δ și această creștere este însemnată la T_g. Valoarea tg δ crește și cu scăderea temperaturii sub cea ordinară.

Valoarea tg δ depinde și de istoria termică a sticlei. Astfel sticlele călite la temperaturi superioare lui T_g prezintă pierderi dielectrice mari, în timp ce prin călire sub T_g prezintă pierderi dielectrice reduse.



III.64. *a* și *b*. Dependența pierderilor dielectrice la 1 kHz a unei sticle binare Na_2O — SiO_2 (în raport molar 1 : 5) prin adăugare de alți oxizi.

III.6.8.2.3. Rezistența dielectrică a sticlei

Este proprietatea sticlei de a rezista la acțiunea unui cîmp electric înalt, fără să-și piardă proprietățile de izolator și fără a se distruge. Ea se exprimă prin tensiunea electrică, la care are loc străpungerea izolatorului și se exprimă în kV/cm. Tensiunea de străpungere a sticlei este de ordinul miilor de kV/cm.

Rezistența (sau rigiditatea) dielectrică este dependentă de compoziția chimică a sticlei. Astfel sticla de cuarț, în care prin intermediul punților de oxigen se stabilesc numai legături puternice, este un excelent izolator și are rigiditatea dielectrică ridicată. Dimpotrivă, în sticlele cu conținut ridicat în ioni modificatori, există legături mai slabe între particulele constituitive, care sînt rupte sub influența cîmpului electric. Ca urmare are loc o deplasare bruscă a ionilor purtători de sarcini, ceea ce determină distrugerea izolatorului. Acesta este cazul străpungerii electrice.

Dacă pierderile dielectrice devin importante într-un anumit loc, atunci local sticla se poate încălzi pînă la topirea ei, acesta fiind cazul străpungerii termice.

III.6.9. Proprietățile optice ale sticlei

Cele mai importante proprietăți optice ale sticlei sînt indicele de refracție, reflexia, transmisia și absorbția luminii.

Sticla fiind un corp amorf va prezenta izotropie optică. Fenomenele optice ca dispersia, reflexia, transmisia etc. au loc la fel în sticlă ca în cazul corpului solid (vezi Capitolul II). Este de asemenea de așteptat ca

și proprietățile optice — la fel ca celelalte proprietăți ale sticlei — să aibă un caracter aditiv.

Sticla este un material ideal în construcția aparatelor optice, datorită omogenității sale (care se păstrează și pentru proprietățile optice), datorită posibilității de a modifica valoarea proprietăților optice prin schimbarea compoziției chimice și datorită constanței valorii lor în timp, la temperatură ordinară.

III.6.9.1. Indicele de refracție

Domeniile de utilizare ale multor categorii de sticlă sînt condiționate în mod hotărîtor de valoarea indicelui de refracție (N) și de dispersia acestuia.

Variația indicelui de refracție în funcție de istoria termică poate să ilustreze anumite modificări ale structurii sticlelor. În literatura de specialitate dispersia indicilor de refracție se redă de obicei prin următoarele mărimi:

1) $\nu = \dfrac{N_D - 1}{N_F - N_C}$ coeficientul de dispersie

2) $N_F - N_C$ dispersia medie

3) $N_D - N_C$; $N_F - N_D$ dispersii parțiale

În aceste relații indicii de refracție sînt dați pentru anumite lungimi de undă. Astfel: 589,3 mμ pentru banda D (galbenă) din spectrul vaporilor de sodiu; 486,1 mμ pentru banda F (albastră) din spectrul hidrogenului și 656,3 mμ pentru banda C (roșie) din spectrul hidrogenului.

Sticlele care au indice de refracție mare au coeficientul de dispersie mic și invers.

Există o dependență strînsă între valoarea acestor proprietăți și compoziția chimică a sticlei. Astfel coeficientul de dispersie are valori cuprinse între 20 și 70, valori mai mici prezentînd sticlele cu conținut ridicat în plumb (sticle flint) și valori mari sticlele fosfatice.

Indicele de refracție al sticlelor va fi cu atît mai mare, cu cît este mai mare polarizabilitatea ionilor (atomilor) constituenți.

Indicii de refracție pentru sticle variază între 1,45 și 2,10. Astfel pentru sticla de cuarț valoarea lui este 1,4585, pentru sticla de geam circa 1,52, pentru sticla de compoziție $PbO \cdot SiO_2$ este 1,864 iar pentru sticla $2PbO \cdot SiO_2$ este 2,078.

Sticlele care au găsit o largă întrebuințare în industria optică se clasifică, în funcție de valoarea indicelui de refracție N_D și a coeficientului de dispersie ν, în două grupe mari:

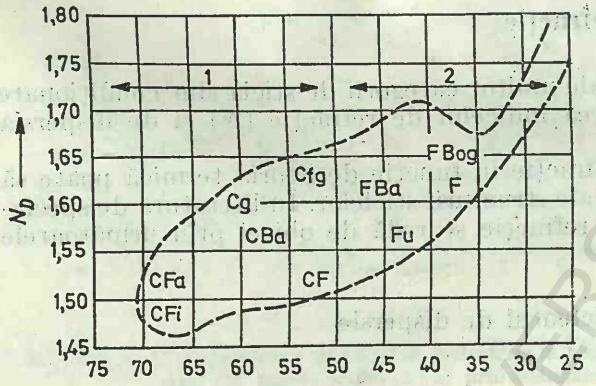
— sticle crown, care au N_D mic și ν mare;

— sticle flint, care au N_D mare și ν mic.

Sticlele crown sînt sticle silicatice sau borosilicatice conținînd și adaosuri de diferiți oxizi. Aceste sticle sînt lipsite de PbO. Sticlele flint sînt sticle cu conținut ridicat de PbO. Între cele două grupe se află sticlele intermediare, numite crown-flint, care conțin și PbO pînă la 15%. Sticlele

flint în funcţie de conţinutul în PbO se împart în: flint uşor (notat F_u în fig. III.65), cu conţinut de PbO între 15 şi 40 %, flint obişnuit (notat F_0 în fig. III.65), care conţine PbO între 40 şi 60 % şi flint greu care conţine peste 70 % PbO. Flintul greu cu bariu (FBa_g) mai conţine oxizi ai unor metale grele ca: La_2O_3, CdO, TiO_2.

Se cunosc de asemenea sticle crown uşor, care conţin pînă la 25 %KF şi crown greu (C_g) care conţine peste 30 % BaO. Sticla crown cu bariu



III.65. Poziţia sticlelor optice în diagrama $N_D - \nu$: 1 = domeniul sticlelor crown; 2 = domeniul sticlelor flint.

(CBa) conţine pînă la 30 % BaO. Sticlele crown foarte grezu (C_{fg}) conţin oxizi ai unor metale grele ca La_2O_3, CdO şi TiO_2.

Poziţia acestor sticle este prezentată în diagrama din fig. III.65.

Folosirea relaţiilor aditive simple pentru calculul proprietăţilor optice ale sticlei conduce la rezultate afectate de erori mari. O metodă mult mai exactă pentru calculul valorii N_D şi $N_F - N_C$ a fost elaborată de L. I. Demkina. Metoda se poate aplica pentru sticlele optice obişnuite exceptînd pe cele cu un conţinut bogat în PbO (mai mult decît 66 %) sau B_2O_3 precum şi pe cele cu conţinut de TiO_2. Formula generală de calcul este următoarea:

$$P_{st} = \frac{\sum \frac{p_i}{s_i} P_i}{\sum \frac{p_i}{s_i}}$$

unde:

P_{st} = proprietatea calculată (fie N_D, fie $N_F - N_C$);

p_i = concentraţia oxizilor în procente gravimetrice;

s_i = factori structurali pentru diferiţi oxizi;

P_i = factori pentru N_D sau $N_F - N_C$ ai diferiţilor oxizi.

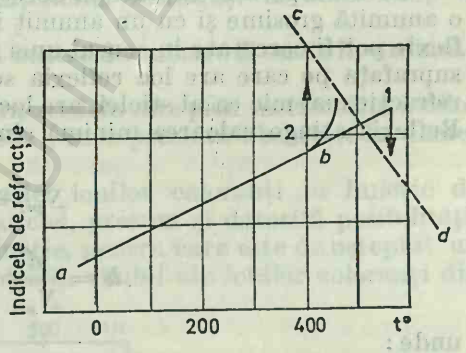
Valorile acestor factori sînt prezentate în tabelul III.21

Indicele de refracţie al sticlelor creşte cu creşterea temperaturii (fig. III.66). Această creştere are un caracter continuu pînă la temperatura de înmuiere a sticlei (porţiunea de pe curba notată cu a—b). Ajungînd în intervalul de înmuiere al sticlei, fiecărei temperaturi îi corespunde o

Tabelul III.21

Valorile coeficienților s_i și P_i pentru calculul indicelui de refracție și a dispersiei

Oxidul	N_D	$(N_F - N_C)\ 10^5$	S_i	Grupa structurală a cărei greutate moleculară este egală cu s_i.
SiO_2	1,475	695	60	SiO_2
B_2O_3 BO_4	1,61	750	43	(BO_2)
BO_3	1,464	670	70	B_2O_3
Al_2O_3	1,49	850	59	(Al_2O_3)
Sb_2O_3	1,98	3800	154	(SbO_2)
As_2O_3	1,57	1600	107	(AsO_2)
PbO	2,50	11600	223	PbO
BaO	2,03	2280	213	$BaO \cdot SiO_2$
ZnO	1,96	2850	223	$2ZnO \cdot SiO_2$
CaO	1,83	1750	56	CaO
MgO	1,64	1300	140	$2\,MgO \cdot SiO_2$
K_2O	1,58	1200	94	K_2O
Na_2O	1,59	1400	66	Na_2O



III.61. Variația indicelui de refracție cu temperatura.

anumită structură de echilibru, căreia îi corespunde un anumit indice de refracție de echilibru, care se atinge — la temperatura dată — într-un anumit timp, în funcție de viscozitatea sticlei.

Valorile indicilor de refracție de echilibru sînt prezentați pe figură prin dreapta notată cu $c—d$. Fiecărei compoziții de sticlă îi corespunde o dreaptă a indicilor de refracție, în schimb dreapta $a—b$ se poate deplasa paralel în funcție de istoria termică a sticlei și în funcție de viteza de încălzire.

Dacă se încălzește o sticlă cu viteză mare pînă în apropierea temperaturii de înmuiere și dacă indicele de refracție atins este mai mare decît indicele de refracție de echilibru (cazul 1 pe diagramă) atunci, menținînd sticla la această temperatură, indicele de refracție va scădea pînă ce va atinge valoarea de echilibru.

Procesul va avea loc invers, cînd indicele de refracție atins prin încălzirea rapidă a sticlei, nu va atinge valoarea de echilibru.

III.6.9.2. Dubla refracție a sticlei

Este o proprietate caracteristică corpurilor cristalizate anizotrope. La sticle care sînt corpuri optic izotrope, fenomenul dublei refracții respectiv anizotropia optică este ocazionat de eforturile mecanice generate de unele forțe exterioare, sau de încălzirea sau răcirea rapidă a sticlei, cînd între straturile de sticlă se creează diferențe mari de temperatură.

Tensiunile interne care iau naștere sub acțiunea unei forțe exterioare dispar la înlăturarea solicitării, în schimb cele care iau naștere prin tratamente termice la temperaturi superioare celei de transformare (T_g) sînt tensiuni remanente. Îndepărtarea acestor tensiuni și deci eliminarea dublei refracții se face încălzind sticla pînă la temperatura de recoacere și răcind apoi lent sticla.

III.6.9.3. Reflexia luminii pe suprafața sticlei

Pierderile de lumină prin reflexie, care pentru sticlele obișnuite sînt de 4%, pot atinge cîteva zeci de procente în cazul aparatelor optice în alcătuirea cărora intră multe lentile.

Prin acoperirea suprafeței acestor lentile cu pelicule transparente de o anumită grosime și cu un anumit indice de refracție, pierderile prin reflexie pot fi corectate în sensul unei scăderi, sau a unei măriri a lor. Dacă suprafața pe care are loc reflexia se acoperă cu o peliculă cu indice de refracție mai mic ca al sticlei, are loc o scădere a coeficientului de reflexie. Reflexia atinge valoarea minimă cînd îndeplinește condiția:

$$N_{pel} = \sqrt{N_{st}}$$

$$h = \frac{d}{N_{pel}} \text{ și } d = \frac{\lambda}{4}$$

unde:

h = grosimea geometrică a peliculei;

d = grosimea optică a peliculei.

Dimpotrivă dacă N_{pel} este mai mare decît N_{st} atunci reflexia crește.

În mod obișnuit, pentru scăderea pierderilor prin reflexie suprafața sticlei se acoperă cu pelicule de gel de SiO_2, sau cu unele săruri ca MgF_2 sau CaF_2.

III.6.9.4. Absorbția luminii în sticlă

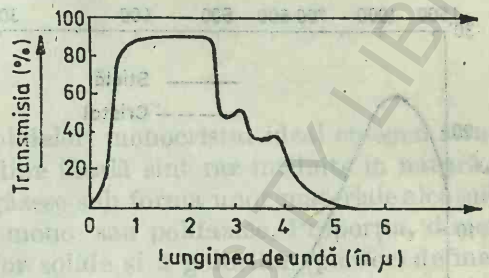
Sticlele oxidice obișnuite (sticla plană de geam sau cea pentru ambalaje) sînt incolore. Aceasta se explică prin faptul că oxizii care intră în compoziția acestor sticle au lărgimea zonei interzisă mare, depășind energia fotonilor din spectrul vizibil, care astfel nu mai pot provoca tranziții ale electronilor în sticlă.

Sub acțiunea unor radiații de energie mai ridicată (spre exemplu radiații UV) electronii pot ajunge însă în zona de conducție. Astfel acești oxizi au proprietatea de a absorbi în UV și sticlă rămîne incoloră. Benzile

de absorbție ale acestor oxizi sînt largi și lipsite de obicei de benzi excitonice.

Spectrul unei sticle plane obișnuite este prezentat în fig. III.67. Se observă din această figură că sticla este opacă pentru domeniul ultraviolet.

Așa după cum rezultă din fig. III.67, sticlele obișnuite prezintă absorbție în domeniul UV, au transmisie ridicată (de peste 80 %) în domeniul vizibil și în domeniul I.R apropiat.



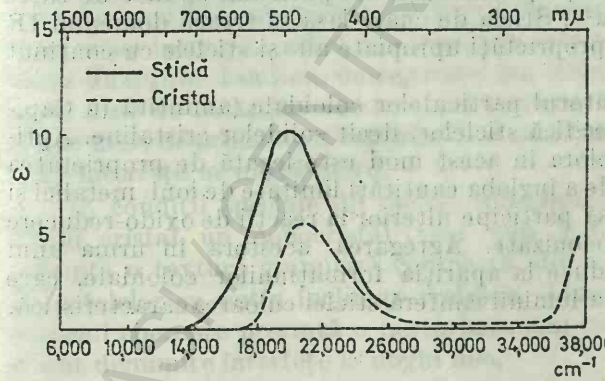
III.67. Spectrul unei sticle plane obișnuite (grosimea plăcii este de 1 mm).

Colorarea sticlelor în domeniul vizibil al spectrului se realizează fie prin iradiere cu radiații ionizante, cînd se produc centre de culoare F, fie prin intermediul ionilor metalelor tranziționale, introduși în acest scop în sticlă.

Aptitudinea sticlelor de a forma centre de culoare F scade în ordinea: sticle fosfatice, borice, silicatice.

Cel mai obișnuit mod de a colora sticlele este prin intermediul ionilor metalelor tranziționale (Fe, Co, Ni etc.), care prezintă absorbție în domeniul vizibil.

Datorită variabilității coordinației ionilor coloranți în funcție de compoziția chimică și de structura sticlei, precum și datorită posibilității de deformare a poliedrului de coordinație, pentru care este de așteptat un efect Jahn-Teller, benzile de absorbție în vizibil ale ionilor coloranți din

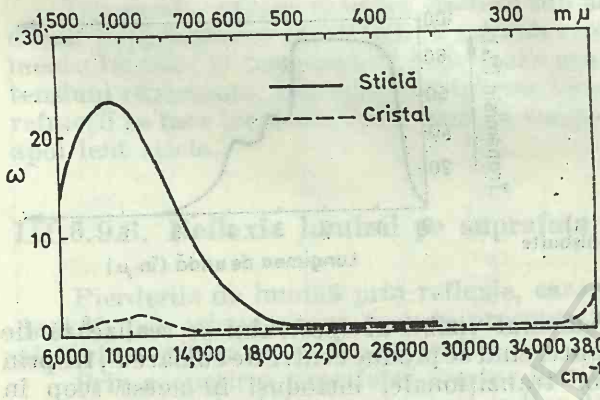


III.68. Spectrul ionului Mn^{3+} în sticlă și al $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$ în cristal.

sticle sînt mai intense decît în cristale, mai largi, pot prezenta asimetrie pronunțată și în unele cazuri o structură fină. Alura benzii de absorbție este similară în cristal și în sticlă, în schimb poziția maximului de absorbție adesea este deplasată. Particularitățile semnalate mai sus sînt ușor de recunoscut în fig. III.68 și în fig. III.69 [120].

Din fig. III.69 se constată că ionul feros colorează cu mult mai intens sticla decît cristalul. Aceasta explică și faptul pentru care chiar urme de Fe^{2+} în sticlă o fac să apară slab colorată.

Ionii metalelor tranziționale pot prezenta în sticle culori sau nuanțe, care nu se regăsesc în cristale. Astfel ionul Cu^{2+} poate conferi cristalelor culoarea verde sau albastră. Același ion poate însă conferi sticlelor pe lîngă culoarea verde și albastră și culoarea galbenă [16]. Posibilitatea apa-



III.69. Spectrul ionului Fe^{2+} în sticlă și al $[Fe(H_2O)_6]^{2-}$ în cristal.

riției culorii galbene trebuie explicată tot prin particularitățile structurale ale sticlei.

Introducerea ionilor coloranți în sticlă se face în funcție de domeniul spectrului care trebuie absorbit.

Astfel domeniul UV al spectrului este absorbit de sticlele cu conținut de Fe_2O_3, TiO_2, PbO și Sb_2O_3. Chiar urme de Fe^{3+} determină o scădere puternică a transmisiei în UV.

Transmisie ridicată în domeniul UV prezintă sticla de cuarț, precum și sticlele fosfatice cu conținut ridicat în P_2O_5.

Absorbția domeniului roșu și infraroșu al spectrului se face de către sticlele ce conțin Fe^{2+} și Cu^{2+}. Sticla de cuarț lasă să treacă domeniul IR al spectrului pînă la 5 μ și proprietăți apropiate au și sticlele cu conținut ridicat în plumb.

Colorarea sticlei cu ajutorul particulelor coloidale (amintită în Capitolul II) este mult mai specifică sticlelor, decît solidelor cristaline. Aptitudinea sticlelor de a se colora în acest mod este legată de proprietatea structurii vitroase afinate, de a îngloba cantități limitate de ioni metalici și de posibilitatea ca aceștia să participe ulterior la reacții de oxido-reducere cu formare de particule neionizate. Agregarea acestora în urma unui tratament termic adecvat duce la apariția formațiunilor coloidale, care prin capacitatea de difuzie a luminii conferă sticlei culoarea caracteristică.

IV. AGREGATE SOLIDE ETEROGENE (SOLIDE POLIFAZICE)

Cele două stări limită ale solidelor, monocristal ideal omogen structurat și sticlă omogenă cu dezordine ideală sînt rar întîlnite în natură și în tehnică. De obicei, solidele se găsesc sub forma unor materiale alcătuite din agregate solide policristaline, mono- sau polifazice. Proporția, dimensiunile, forma și distribuția fazelor solide și a golurilor (porilor) definesc textura solidelor. Textura poate fi privită și ca rezultatul prezenței în solide a unor defecte, care nu se găsesc în echilibru termodinamic, cum sînt interfețele dintre granulele aceleiași faze, limitele de separare a fazelor diferite, dislocațiile. Sub acest aspect, textura unui material solid este caracterizată prin mărimea, forma, distribuția, densitatea și natura acestor defecte de structură.

IV.1. Solide policristaline alcătuite dintr-o singură fază minerală

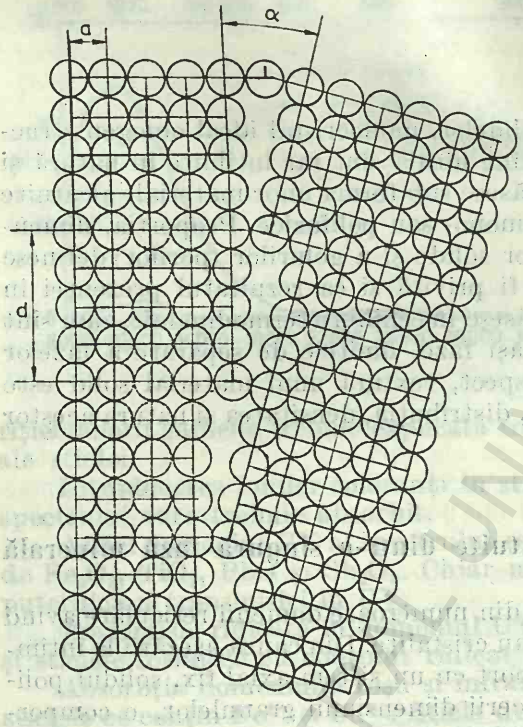
Solidele policristaline constau din numeroase domenii reticulare avînd orientări diferite, numite granule sau cristalite. Din cauza așezării la întîmplare a acestor mici cristale, în raport cu un sistem axial fix, solidul policristalin prezintă, pe măsura reducerii dimensiunii granulelor, o comportare cvasi-izotropă, adică proprietățile sale vor fi practic identice după toate direcțiile. Limitele de separare sau interfețele dintre granule reprezintă zone de tranziție, cu structură reticulară perturbată. Datorită diferenței mari de orientare a rețelelor la cristalitele învecinate, ele sînt denumite interfețe la unghi mare.

În condiții speciale de răcire, solidificarea poate să conducă la un singur cristal, un monocristal (vezi cap. V.2.). Monocristalele obișnuite prezintă o textură granulară compactă, din blocuri mici, avînd orientări ale rețelelor cu puțin înclinate reciproc. Limitele de separare a acestor domenii coerente prezintă o perturbare mai redusă a structurii reticulare și sînt denumite interfețe la unghi mic.

Deseori se întîlnește la mineralele naturale și în textura materialelor tehnice o asociere regulată de cristale individuale de același fel, caracterizată prin aceea că limita de separare a celor două rețele care se ating nu prezintă nici o perturbare mai accentuată a structurii. Vorbim în acest caz de cristale îngemănate sau maclate, interfața dintre doi indivizi fiind limita de maclă sau planul de maclă.

IV.1.1. Interfețe la unghi mic

Limita de separare dintre granulele cu diferență mică de orientare a rețelei cristaline este deseori constituită din dislocații de același tip, dispuse în plan și ordonat. În cazul dislocațiilor liniare, domeniile reticulare învecinate prezintă o înclinare reciprocă (fig. IV.1), în timp ce printr-o



IV.1. Interfața dintre granule la unghi mic, alcătuită din dislocații liniare.

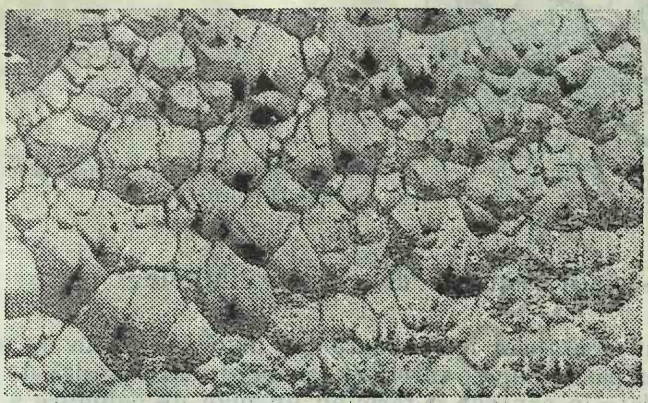
succesiune de dislocații elicoi ale paralele, domeniile reticulare adiacente sînt rotite unele față d altele.

Mărimea diferenței de orientare (unghiul α) este determinată de distanța dintre dislocațiile, d, și parametrul șirului reticular, a:

$$\alpha \approx \sin \alpha = \frac{a}{d}$$

Distanța d poate fi măsurată experimental în urma unui atac chimic pe o suprafață care prezintă interfețe la unghi mic dintre granule. Se consideră că adînciturile de corodare corespund unor dislocații care se termină la suprafață. Unghiul de înclinare poate avea o valoare de cîteva secunde pînă la cîteva minute, iar în cazuri extreme atinge cîteva grade. În practică se întîlnesc multe cazuri de interfețe la unghi mic de o constituție mixtă, cu proporții variabile de dislocații liniare și elicoidale. Energia unei interfețe la unghi mic este aproximativ egală cu suma energiilor tuturor dislocațiilor care o compun.

Prezența interfețelor la unghi mic este caracteristică pentru monocristalele sintetice, a căror textură, rezultată din asamblarea unor agregate individuale, este condiționată de apariția acestui defect de structură. În fig. IV.2 redăm imaginea unei micrografii obținută de noi pe o secțiune printr-un monocristal de rubin sintetic (suprafața a fost corodată cu topitură de $KHSO_4$).



IV.2. Textura unui monocristal de rubin sintetic (× 1000).

La solidele policristaline rezultate prin răcirea obișnuită a topiturii monofazice, interfețele la unghi mic apar sporadic, între un număr redus de granule.

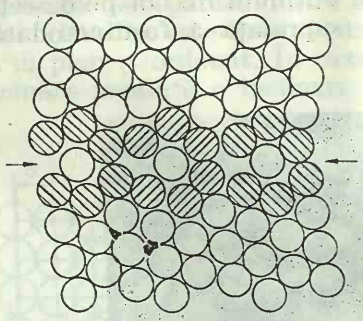
IV.1.2. Interfețe la unghi mare

Acest tip de interfață nu poate fi reprezentat cu ajutorul unui model simplu, de dislocații succesive, dat fiind unghiul foarte mare de înclinare reciprocă a rețelelor individuale. Teorii mai vechi au admis că la stratul limită dintre două cristalite apare o dezordine accentuată, o amorfizare superficială, vorbindu-se de un strat în stare cvasi-lichidă (strat Beilby). Această ipoteză a fost confirmată de valoarea energiei de dezordine a unui strat perturbat la interfață de unghi mare: raportată la un mol de substanță se obține o valoare comparabilă cu căldura de topire a fazei respective.

Conform unor date mai noi, structura interfeței la unghi mare nu este complet dezordonată, iar grosimea ei, fiind mult mai mică decît cea admisă pentru „stratul Beilby", admite o acordare din loc în loc a rețelelor diferit orientate. S-a elaborat un model „insular" (B. Chalmers) de interfață la unghi mare, care descrie limita dintre granulele solidelor policristaline ca o succesiune de zone cu acordare mai bună și acordare mai proastă a celor două rețele învecinate.

La ora actuală, structura interfețelor la unghi mare încă nu este complet elucidată. A devenit însă certitudine faptul că această limită de separare nu trebuie privită ca un strat complet lipsit de ordine. Conform unui

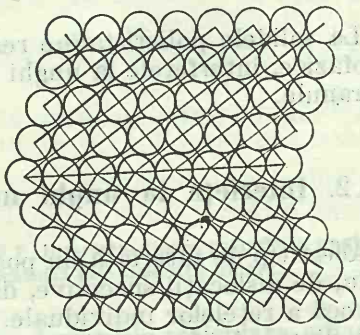
model de dată recentă (H. Gleiter) interfața la unghi mare este alcătuită dintr-o succesiune de unități structurale caracteristice (fig. IV.3).



IV.3. Structura unei interfețe la unghi mare (după H. Gleiter).

IV.1.3. Asociații regulate de cristale. Macle

În cazul cristalelor îngemănate sau maclate, limita de maclă reprezintă un caz particular de interfață la unghi mare, lipsită de perturbare a rețelelor aflate în contact și formînd un plan de oglindire a celor două domenii reticulare adiacente (fig. IV.4).



IV.4. Limită de maclă la rețele cubice tip I.

Maclele pot lua naștere în decursul creșterii cristalelor (macle de concreștere) sau în urma unor deformări mecanice (macle mecanice, de deformație).

IV.1.3.1. Macle de concreștere

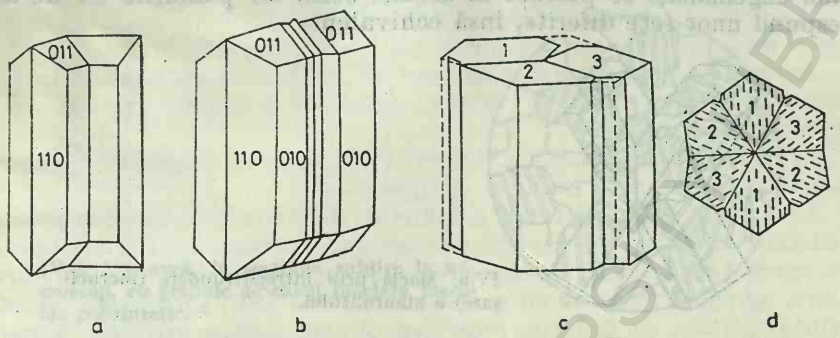
Spre deosebire de concreșterile paralele, la care rețelele individuale stau riguros paralele una față de alta, la macle numai cîte o parte (cel puțin două) din elementele geometrice ale structurii au direcții sau sensuri comune. Ca rezultat, poliedrul cristalin al unei macle prezintă în majoritatea cazurilor unghiuri „intrînde".

Unghiurile intrînde trădează întotdeauna existența unei macle deoarece formele simple și compuse nu prezintă decît unghiuri convexe. Totuși unghiurile intrînde nu sînt o caracteristică necesară pentru macle.

Maclele pot fi descrise prin anumite „legi" (legile de maclare) care exprimă elementele de simetrie ale maclei după care reţelele parţiale pot fi aduse la suprapunere.

Deosebim în esenţă două elemente de maclă :

a) Planul de maclare — planul de simetrie al maclei. Cele două reţele stau simetric prin oglindire faţă de planul de maclă. Acest plan este o



IV.5. Macle prin alipire la aragonit.

faţă (*hkl*) cristalografic posibilă. Legea de maclare se formulează în felul următor : maclă după (*hkl*).

b) Axă de maclă = axă binară de simetrie a maclei. Prin rotaţie cu 180° un individ cristalin se va suprapune peste celălalt. Dacă axa de maclă este o axă de zonă [*hkl*] vom spune maclă după [*hkl*].

Atît axa de maclă cît şi planul de maclă nu pot figura ca elemente de simetrie simplă de ordin par întîlnite în formula de simetrie a indivizilor solitari, deoarece în cazul cînd elementele de maclă ar coincide cu elementele de simetrie de ordin par, complexul maclat ar reprezenta o simplă concreştere paralelă, iar macla nu s-ar mai putea deosebi de individul cristalin nemaclat.

După modul de concreştere sau de asociere a indivizilor pentru realizarea unui complex maclat, se disting următoarele tipuri principale de îngemănări :

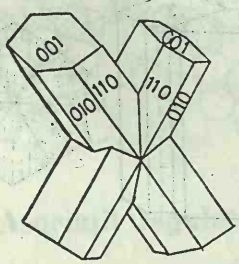
— macle prin alipire sau contact ;
— macle de întrepătrundere sau de penetraţie ;
— macle mimetice sau mimezii.

Macle prin alipire sau prin juxtapunere sînt constituite din doi sau mai mulţi indivizi cristalini — de acelaşi fel — alipiţi simetric după un plan numit plan de maclă, care reprezintă un plan de simetrie pentru întregul complex maclat (fig. IV.5).

În general, maclele de alipire sînt constituite din concreşterea simetrică a doi indivizi de acelaşi fel. Există cazuri însă, în care maclele prin alipire prezintă o repetare a indivizilor maclaţi, obţinîndu-se macle polisintetice, care pot fi alternante şi ciclice. Maclele polisintetice alternante se caracterizează printr-o repetare de mai multe ori, în sensuri alterne ale indivizilor maclaţi avînd planurile de alipire paralele, corespunzînd deci aceleaşi feţe de maclă. Un exemplu caracteristic de maclare polisintetică îl oferă albitul, $NaAlSi_3O_8$, formînd asociaţii complexe prin repetarea foarte deasă a unor perechi de lamele de cristal. Văzute în secţiune subţire

la microscopul polarizant, cristalitele de albit se recunosc ușor datorită faptului că la rotirea secțiunii între nicolii încrucișați, lamelele individuale avînd unghiuri diferite de extincție vor fi alternativ întunecate sau luminate. Unghiurile de extincție diferite sînt urmare a orientării diferite a rețelelor în lamele învecinate.

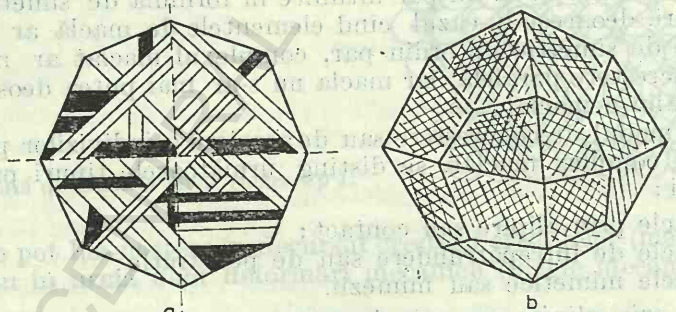
Maclele polisintetice ciclice se realizează în cazul cînd repetarea individilor îngemănați se petrece în același sens, iar planurile lor de alipire corespund unor fețe diferite, însă echivalente.



IV.6. Macla prin întrepătrundere (încrucișare) a staurolitului.

Macle prin întrepătrundere sau de penetrație. Acestea sînt constituite din doi sau mai mulți indivizi cristalini din aceeași specie minerală care se întrepătrund în așa fel, încît complexul rezultat are aspectul unui cristal unic, caracterizat prin unghiuri intrînde și de regulă cu o simetrie mai ridicată decît a indivizilor nemaclați (fig. IV. 6).

Macle mimetice, sau mimeziile, reprezintă grupări complexe de cristale cu o simetrie mai scăzută, îmbrăcînd haina unui cristal cu aspect nemaclat, lipsit de unghiuri intrînde și cu o simetrie aparent, mai ridicată.



IV.7. Macla mimetică a leucitului : *a*) în secțiune ; *b*) aspect exterior.

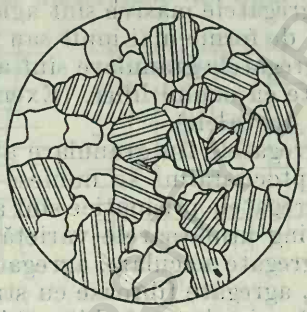
Caracteristica lor de maclare camuflată se trădează uneori prin striațiuni cu orientare diferită pe fețe echivalente. Punerea în evidență sigură a unui complex mimetic se poate realiza numai prin analiza microscopică în lumină polarizată (fig. IV.7).

IV.1.3.2. Macle mecanice

Alături de formarea lor în timpul creșterii cristalelor din topituri sau soluții suprasaturate, maclele mai pot lua naștere și după formarea crista-

lelor, prin schimbări de temperatură sau prin deformare mecanică. Astfel, de exemplu la răcirea unor cristale de cuarț formate la temperaturi înalte, se produc rearanjări reticulare și iau naștere macle de întrepătrundere.

Deformarea plastică a cristalelor se produce în esență prin două mecanisme: alunecare prin translații paralele de-a lungul unor plane reticulare și maclare mecanică (vezi cap. II.9.2). În cazul maclării meca-



IV.8. Marmură, în secțiune subțire la microscop, cu granule de calcit maclate mecanic polisintetic.

nice, sub acțiunea forțelor de apăsare anumite porțiuni din rețeaua cristalină se deplasează în poziții simetrice față de restul cristalului. De exemplu, la rețeaua cubică de tip I planul (112) devine plan de maclare iar direcția [111] axă de maclă. Deformarea plastică realizată numai prin maclare este mult mai redusă față de cea produsă prin translații paralele. Maclarea mecanică apare în acele cazuri unde posibilitățile de translație sînt reduse din motive structurale (rețea hexagonală) sau din cauza unor condiții externe nefavorabile translațiilor, ca temperatură prea mică sau viteză prea mare de deformare. Astfel se explică și apariția maclelor mecanice pe suprafețele de rupere casantă a unor cristale.

Macle mecanice se întîlnesc și la numeroase specii minerale în natură. Astfel în masa fiecărei varietăți de marmură, rezultată prin cristalizare sub presiune în procesele naturale de metamorfism a calcarului ($CaCO_3$), granulele de calcit apar în secțiune subțire la microscopul polarizant sub formă de plaje sau lamele constituite din macle polisintetice (fig. IV.8).

Structuri similare, prin deformare plastică, se întîlnesc și la alte specii de minerale cristalizate, de exemplu la cristalele rombice de anhidrit ($CaSO_4$) maclate după (101), la cristalele trigonale de hematit (Fe_2O_3) și corindon (Al_2O_3), după (1011).

IV.1.4. Asociații neregulate de cristale

În dependență de natura fazei minerale și de condițiile de formare a solidelor policristaline, cristalele individuale pot să se dezvolte mai mult sau mai puțin libere, îmbrăcînd forme apropiate de formele ideale (hipidiomorfe) sau formează agregate granulare neregulate, fără forme proprii (xenomorfe, allotriomorfe). Dacă cristalitele pot fi distinse cu ochiul liber, agregatul este fanerocristalin, iar dacă cristalele nu pot fi deosebite decît cu ajutorul microscopului, agregatul cristalin este microcristalin sau chiar criptocristalin.

În natură şi în materiale tehnice, agregatele sînt mult mai răspîndite decît cristalele sau macle izolate. În raport cu aranjamentul cristalitelor şi forma conturului, agregatele pot fi: agregate sferice, masive granulare, compacte, prismatice, tabulare, lamelare.

Agregatele sferice apar sub forma unor varietăţi, care se apropie mai mult sau mai puţin de forma ideală. Se face distincţie, în cadrul acestei categorii, între: agregate nodulare, agregate globulare, agregate mamelonare, agregate stalactitice, agregate pisolitice.

Agregatele masive sînt aglomerări de cristale bine distincte cu ochiul liber şi de forme mai mult sau mai puţin diferite, bine sudate.

Agregatele granulare sînt aglomerări de cristale cu habitus izometric, distincte cu ochiul liber. (Exemplu: calcarele cristaline grosiere cu romboedri de calcit).

Agregatele fin granulare alcătuite din indivizi cristalini microscopici sau criptocristalini se numesc compacte.

Agregatele prismatice sînt aglomerări de cristale de habitus prismatic. Se disting următoarele varietăţi de agregate prismatice: agregate columnare, agregate aciculare, agregate fibroase, agregate fibro-radiare, agregate radiare, agregate fibroase cu structură concentrică. Agregatele columnare prezintă cristale cu habitus bine dezvoltate, aşezate paralel. Agregatele aciculare se întîlnesc la cristalele cu habitus acicular. Agregatele fibroase seamănă prin aspectul lor cu fibrele textile. Agregatele fibro-radiare, în afară de aspectul fibros, au cristalitele dispuse radiar.

Agregatele tabulare sînt aglomerări de indivizi minerali cu aspectul exterior de plăci sau de cristale cu habitus tabular.

Agregatele lamelare sînt aglomerări de cristalite de habitus fin tabular.

IV.2. Agregate policristaline polifazice

IV.2.1. Textura materialelor policristaline polifazice

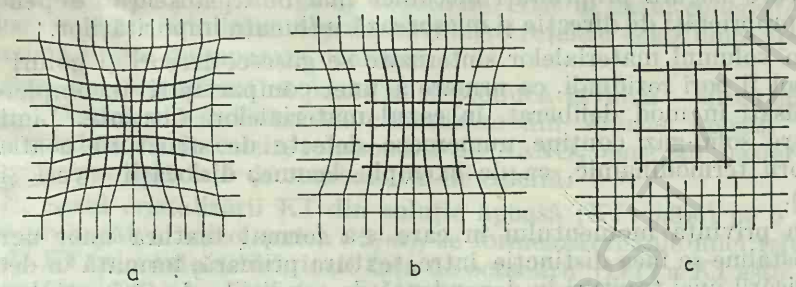
Materialele metalice, ceramice, betonul, produşii de polimerizare macromoleculară ş.a. precum şi majoritatea solidelor din natură conţin de regulă mai multe faze, cristaline sau amorfe. Textura acestor materiale, caracterizată prin natura şi proporţia fazelor prezentate, prin forma, dimensiunile şi repartiţia cristalitelor şi a porilor este extrem de variată şi determină într-o măsură însemnată proprietăţile tehnice şi posibilităţile de utilizare a acestor mase. Sub aspectul microstructurii, alături de interfeţele la unghi mic şi cele de unghi mare între cristalite de acelaşi fel sau limite de maclă din interiorul cristalitelor, la solidele polifazice apar limite de separare între faze cristaline diferite, faze cristaline şi faze amorfe respectiv între faze solide şi gazele aflate în pori.

În cazul unei limite de separare între două faze cristaline există posibilitatea unei tranziţii continue de la o reţea la alta, fără perturbarea aranjamentului, atunci cînd parametrii reticulari diferă cu o valoare mică; limita de separare va fi atunci coerentă (fig. IV. 9a). Dacă adaptarea reţelelor este posibilă numai în parte, de exemplu prin intercalarea regulată a unor dislocaţii, avem de-a face cu o limită de separare parţial coerentă (fig. IV. 9b). Dacă fazele individuale au structuri complet diferite încît nu

este posibilă nici un fel de adaptare între ele, atunci la limita de separare se produce o perturbare accentuată a periodicității de așezare a particulelor, și vorbim de o limită de separare incoerentă (fig. IV.9c).

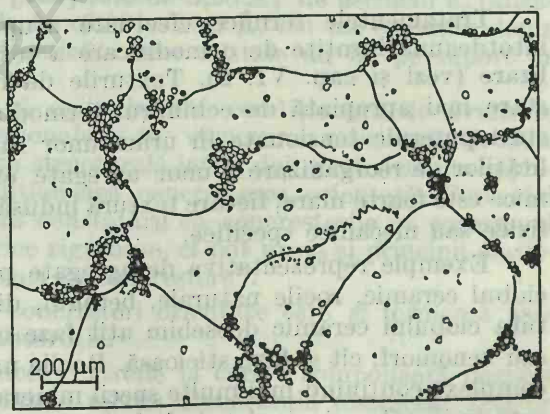
Energia suprafeței de separare crește de la starea coerentă spre cea incoerentă și este importantă la procesele de separări sau transformări în fază solidă.

Limite dintre faze de cele mai diverse tipuri ca: metale, metale dure, ceramică, sticlă, polimeri etc. se întîlnesc la materialele de tipul compo-



IV.9. Reprezentarea schematică a limitelor de separare dintre faze cristaline diferite: *a*) coerentă; *b*) parțial coerentă; *c*) incoerentă.

zitelor. Reprezentanți tipici pentru această categorie de materiale solide sînt: masele metaloceramice, vitroceramul, materialele plastice armate cu fibre de sticlă, betoanele cu polimeri, carburile metalice cementate etc. La obținerea acestor materiale se aplică diverse procedee, bazate pe cristalizarea componenților din topitură, îmbibarea unei texturi scheletice cu o fază topită, recristalizarea unor cristalite primare ș.a. Proprietățile compozitelor sînt variabile în mod specific și pot fi optimizate pentru anumite scopuri aplicative. Textura variază în limite largi iar corelația dintre textură și proprietăți se studiază în ipoteza a două modele simple: primul



IV.10. Textura de nichel policristalin cu separări de NiS.

consideră particule sferice închise într-o matrice continuă, cel de al doilea fiind bazat pe o succesiune de plăci paralele din materiale diferite. Studii experimentale efectuate de diverse sisteme de compozite, ca de exemplu particule sferice de alumină înglobate într-o matrice de sticlă, au permis printre altele și completarea datelor asupra nașterii legăturilor stabilite la limita de separare a fazelor.

Multe materiale tehnice conţin impurităţi care în decursul răcirii se depun preferenţial la interfeţele de unghi mare dintre granule sau apar ca incluziuni în volumul cristalitelor (fig. IV.10). Impurităţile formează la rîndul lor limite de separare cu cristalitele fazelor principale. În cazul unei granulaţii grosiere, adică la suprafaţă specifică redusă a cristalitelor, impurităţile depuse la periferie pot alcătui un schelet continuu, ceea ce diminuează posibilitatea deformărilor plastice, în special a metalelor. Din acest motiv, se tinde de regulă spre o textură compactă, de granulaţie fină, care asigură proprietăţi mecanice mai bune, absenţa dependenţei unor proprietăţi de direcţie şi micşorează influenţa impurităţilor.

În volumul materialelor sinterizate se găsesc deseori şi goluri (pori) care pot fi pori reziduali, ca urmare a unei compactizări incomplete, sau pori lăsaţi în mod deliberat, în cazul materialelor filtrante. Limita de separare solid-gaz conţine numeroase defecte de structură neaflate în echilibru termodinamic, ca de exemplu lacune, dislocaţii (vezi şi cap. VII.2).

În privinţa momentului în care s-a format textura unor agregate policristaline se face distincţie între textura primară, formată în decursul solidificării unei topituri în dependenţă de condiţiile de răcire şi de nucleaţie (vezi şi cap. V.2), şi textura secundară, care se instalează în decursul unor deformări sau tratamente termice ulterioare.

La o deformare plastică a unui solid policristalin se modifică în primul rînd forma granulelor. De exemplu o textură din agregate globulare poate suferi o transformare prin alungirea granulelor. Totodată poate avea loc orientarea preferenţială a cristalitelor după o anumită direcţie. În funcţie de natura procesului de deformare iau naştere texturi de laminare, de trefilare, de extindere etc. Caracterizarea cantitativă a unei texturi de deformare se poate efectua pe cale röntgenografică, prin intermediul lauegramei polare. Texturile cu orientare preferenţială atrag după sine o comportare anizotropă a solidului policristalin, comportare asemănătoare cu cea a unui monocristal.

Tratamentele termice efectuate asupra solidelor policristaline sînt întotdeauna însoţite de o modificare a texturii prin procese de recristalizare (vezi şi cap. VI. 2). Texturile de recristalizare pot reprezenta o stare mai apropiată de echilibrul termodinamic decît cele primare sau stări puternic tensionate în urma unor răciri rapide. Varietatea posibilităţilor de reorganizare a unor agregate eterogene prin tratamente termice este foarte mare, fiecare textură indusă asigurînd anumite proprietăţi fizice sau mecanice specifice.

Exemple reprezentative de agregate policristaline polifazice îl oferă ciobul ceramic, rocile naturale, betonul, diverse aliaje metalice. În textura ciobului ceramic deosebim atît faze cristaline, cu habitus ideomorf sau xenomorf, cît şi fază sticloasă. Rocile naturale sînt de regulă agregate complexe conţinînd mai multe specii minerale, unele în proporţie mai ridicată (minerale principale) şi altele în proporţie mai redusă (minerale accesorii). Starea componentelor poate fi cristalină sau sticloasă, în funcţie de istoricul geologic al rocii.

Un exemplu general de agregate solide polifazice îl constituie topitura eutectică solidificată, conţinînd cel puţin două faze solide diferite, a căror proporţie variază în funcţie de compoziţia iniţială a topiturii.

IV.2.2. Epitaxie și topotaxie

La textura solidelor polifazice se întîlnesc numeroase exemple de concreșteri regulate de cristale aparținînd unor specii minerale diferite. Prin epitaxie se înțelege fenomenul depunerii pe un cristal dat (suport) într-o poziție orientată a unei alte faze cristaline (depozit) din stare dispersă. Dacă în cazul unei reacții chimice în fază solidă, produșii cristalini ce iau naștere prezintă o relație structurală de orientare față de componenții inițiali, avem de-a face cu fenomenul de topotaxie. Atît în cazul concreșterii epitactice cît și a cristalizării topotactice între rețelele celor două specii noi vor exista limite de separare coerente.

Concreșterea epitactică poate să se producă la două specii cristaline izotipe. Astfel, dacă lăsăm să cristalizeze din soluție apoasă $NaNO_3$ pe un romboedru de calcit, romboedrii de $NaNO_3$ care iau naștere cresc în poziție paralelă față de romboedrul de calcită.

În cazul cristalizării KI din soluție apoasă (KI : $m3m$) pe o față de clivaj proaspăt al micei (mica : $2/m$), se formează cristale mici triunghiulare de KI orientate astfel, încît fața de octaedru (111) a KI este paralelă cu fața (001) a micei, iar o latură a triunghiului va fi paralelă cu planul de simetrie (010) a micei.

Un caz deosebit de marcant de concreștere epitactică îl oferă cristalizarea gheții de cristale de PbI_2. Iodura de plumb formează plăcuțe hexagonale pe care cristale mici tabulare de gheață cresc într-o orientare paralelă. Parametrii reticulari ai celor două specii cristaline sînt apropiați între ei : la gheață avem $a_0 = 4{,}46$ Å, iar la PbI_2 $a_0 = 4{,}59$ Å. O altă serie de depuneri epitactice s-a observat la cristale organice : de exemplu alizarina (rombică) crește orientat pe NaCl. Regula acestei concreșteri este (010) — alizarină || (001) — NaCl ; [001]-alizarină || [110] — NaCl. Comparînd cele două structuri se constată că între detaliile geometrice ale rețelelor există o analogie avansată : la alizarină avem $c_0 = 3{,}75$ Å iar distanța Na — Na pe direcția [110] este de 3,98 Å ; de asemeni a_0 (alizarină) = 21,0 Å, corespunzînd la 5 ×3,98 = 19,9 Å. Un alt exemplu demn de remarcat este creșterea epitactică a unor cristale de Ge pe suport de NaF.

În general s-a observat că epitaxia este condiționată de avansate analogii — de obicei bidimensionale — în structura reticulară. Trebuie însă subliniat faptul că analogia structurală între doi parteneri nu reprezintă singurul factor ce condiționează concreșterea orientată. Cercetări mai noi au atras atenția asupra constatării că concreșterile nu corespund întotdeauna unor legi geometrice riguroase, ci pot urma și principii statistice, dezvoltîndu-se doar „texturi de concreștere".

Înrudită cu geneza unor concreșteri orientate este și formarea așa-numitelor cristale mixte de absorbție.

„Cristalele mixte" sînt acele cristale la care o componentă oaspete este așezată orientat, adică într-o relație structurală distinctă, într-un cristal gazdă. Adiționarea oaspetelui se produce prin nucleație eterogenă, dar în așa manieră încît se depune doar un strat ce ajunge la o grosime maximă de cîteva rînduri de atomi, pe cristalul gazdă. Acest proces poate avea loc și la o subsaturare a componentei oaspete în faza mumă. În acest caz se depune ritmic un strat extrem de subțire de fază oaspete urmat de un strat de material al cristalului gazdă. Pe această

cale este printre altele posibil să se introducă coloranți organici sau substanțe luminiscente în specii cristaline adecvate (de ex. eosină sau fluoresceină în acetat de plumb).

Și în cazul reacției chimice între cristale, produșii cristalini ce iau naștere pot prezenta o relație structurală de orientare față de componenții inițiali (topotaxie). Astfel s-a constatat că la deshidratarea brucitului $Mg(OH)_2$ cristalizat ditrigonal-scalenoedric, ia naștere periclaz cubic, MgO, existînd relații structurale univoce între parteneri.

Un exemplu al unei reacții topotactice multiple este oferit de transformările orientate care au loc la calcinarea unor epruvete de caolin, fasonate prin presare. Aceste transformări caolinit→ metacaolinit→ spinel Al—Si→ → mulit, se desfășoară cu păstrarea avansată a unor elemente constitutive ale structurii inițiale — în special aranjamentul atomilor de oxigen — — și astfel dintr-o față bazală de caolinit și o față (111) de spinel Al—Si se dezvoltă o față (310) a mulitului. Și la astfel de reacții chimice, care se desfășoară nemijlocit (*in situ*) într-un cristal de bază, nucleația eterogenă este indusă de suport, iar stratul de contact al cristalului nouformat este distorsionat într-o măsură ce permite o cît mai bună adaptare geometrică. Astfel, de exemplu, constanta de rețea a ZnO în stare „liberă" egală cu $a = 3{,}25$ Å, la concreștere pe un suport de Zn metalic, va fi $a = 2{,}686$ Å, iar raportul inițial dintre axe $c/a = 1{,}61$ crește la $c/a = 2{,}56$, deci celula elementară a stratului de adaptare este alungită în direcția axei c. Acest fenomen de pseudomorfism dispare deasupra unei grosimi critice a stratului depus.

Acolo unde prin deformarea rețelei oaspete nu pot fi compensate diferențele dintre constantele reticulare ale suportului și a depunerii, ca de exemplu la concreșterea (111) || (111) Ag pe Cu, adaptarea mai avansată a rețelelor se realizează cu ajutorul unor dislocații liniare. Proporția acestor dislocații crește odată cu creșterea grosimii stratului depus.

Transformările însoțite de nucleație eterogenă orientată și avînd ca rezultat o asociere regulată a unor specii cristaline diferite au în prezent o deosebită importanță științifică și tehnică și se cuprind sub denumirea unitară de fenomene de heterotaxie. Alături de existența posibilității de adaptare structurală, de importanță hotărîtoare pentru heterotaxii sînt stările de legătură în cristalul gazdă și cel oaspete, structura reală a suprafeței suportului și condițiile sub care se desfășoară cristalizarea.

Valorificarea tehnică a heterotaxiei a condus printre altele, în domeniul electronicii, la obținerea unor semiconductori de înaltă putere și frecvență mai ridicată, la dezvoltarea circuitelor cu pelicule subțiri, la elaborarea circuitelor integrate de dimensiuni mici și rigiditate mecanică înaltă.

IV.3. Starea dispersă a solidelor

Comportarea unor solide mono- sau polifazice este influențată în mod hotărîtor de dimensiunile corpurilor studiate. În afara stării compacte de monocristal sau de agregate monofazice, a stării vitroase compacte sau a agregatelor polifazice eterogene, solidele se pot prezenta în stare fin divizată sub forma unor granule individuale mici — cristalite, agregate mici sau particule sticloase — între care coeziunea este practic absentă. Aceste granule sau frînturi mici de solide se pot afla în vid, existînd doar contacte locale între ele, cauzate eventual de acțiunea cîmpului gravita-

țional, sau se pot găsi cufundate într-un mediu continuu, gazos sau lichid denumit mediu de dispersie. În acest caz, în afara contactelor punctiforme între granulele învecinate, particulele solide sînt cu toată suprafața lor exterioară în contact cu faza (mediul) de dispersie. Un sistem dispers este sistemul format din cel puțin o fază discontinuă — fază dispersă — și din mediul de dispersie — faza dispersantă.

IV.3.1. Clasificarea sistemelor disperse

Criteriile care pot sta la baza clasificării sistemelor disperse sînt multiple; în cele ce urmează le vom dezvolta în primul rînd pe acelea care interesează sub aspectul chimiei structurale a solidelor.

IV.3.1.1. Clasificarea sistemelor disperse după gradul de dispersie

Dacă se admite forma sferică pentru particulele unui sistem dispers, sistemul poate fi caracterizat prin raza medie a acestor sfere. Inversu acestei raze definește gradul de dispersie. Problematica acestui criteriu constă în dificultatea de încadrare a unor particule filiforme, avînd două dimensiuni extrem de diferite (de exemplu fibrele de celuloză). H. Staudinger a introdus din acest motiv drept criteriu de clasificare numărul atomilor ce compun particulele discrete, delimitînd trei categorii de sisteme disperse (tabelul IV. 1).

Tabelul IV.1

Sisteme disperse

Sisteme grosier disperse	Sisteme coloidal disperse	Sisteme molecular dispers
Particule de peste 10^9 atomi, nu trec prin filtre de hîrtie, sînt vizibile la microscop.	Particule din 10^3 pînă la 10^2 atomi, trec prin filtre de hîrtie, nu se văd la microscop, nu participă la dializă, difuzează greu.	Particule din 2 pînă la 10^3 atomi, nu se văd la microscop, participă la dializă și difuzează ușor.

Clasificarea obișnuită a sistemelor disperse distinge aceleași trei categorii, pe baza dimensiunii medii a particulelor (tabelul IV. 2). Corespondența dintre categoriile celor două tabele este aproximativă, în funcție de dimensiunile atomilor prezenți în particule.

Deosebirea esențială între cele trei clase de sisteme disperse constă în stabilitatea lor cinetică diferită; o dată cu creșterea dimensiunii particulelor crește și tendința de separare prin sedimentare. Această proprietate este condiționată însă și de diferența de densitate dintre faza dispersă și mediul de dispersie, creșterea diferenței de densitate mărind instabilitatea la sedimentare.

Tabelul IV.2

Clasificarea sistemelor disperse după dimensiunile particulelor

Sisteme disperse	Dimensiunile particulelor
1. Sisteme grosier disperse a) sisteme macroscopic disperse b) sisteme microscopic disperse	$d > 0,1$ mm 0,1 mm—500 nm
2. Sisteme coloidal disperse	500 nm—1 nm
3. Sisteme molecular disperse	$d < 1$ nm

IV.3.1.2. Clasificarea sistemelor disperse după starea de agregare

Sistemele disperse se împart, în funcţie de starea de agregare a componenţilor, în nouă clase, introduse de W. Ostwald. Această clasificare corespunde majorităţii proprietăţilor sistemelor disperse, însă trebuie avut în vedere faptul că noţiunea de stare de agregare îşi pierde sensul la discontinuităţi foarte mici. Pe de altă parte există stări de agregare ce nu se încadrează în cele trei categorii obişnuite : gaz, lichid, solid, ca de exemplu pastele plastice.

În tabelul IV. 3 se redă clasificarea sistemelor disperse după starea de agregare şi exemple semnificative din natură sau tehnică, pentru diferitele grade de dispersie.

Tabelul IV.3

Clasificarea sistemelor disperse după starea de agregare a componenţilor. Exemple

Mediul de dispersie	Faza dispersă	Gradul de dispersie		
		grosier dispers	coloidal dispers	molecular dispers
1.	2.	3.	4.	5.
Gaz	Gaz	—	—	Amestecuri de gaze
	Lichid	Ceaţă	Aerosol	—
	Solid	Fum, praf	Aerosol	—
Lichid	Gaz	Spume	Spume	Gaze absorbite
	Lichid	Emulsii	Soluţii micelare coloizi	Soluţii
	Solid	Suspensii	Coloizi	Soluţii
Solid	Gaz	Spume solide	Spume solide	Gaze absorbite
	Lichid	Incluziuni lichide	Geluri	Lichid de cristalizare
	Solid	Incluziuni solide	Sticle colorate cu Au coloidal	Soluţii solide

IV.3.1 3. Clasificarea sistemelor disperse după numărul dimensiunilor dispersate

După numărul dimensiunilor dispersate, sistemele disperse se pot clasica în următoarele categorii:

Sisteme bidimensionale, care posedă o dimensiune dispersată și două în stare macroscopică. Din această categorie fac parte filmele de adsorbție, depunerile subțiri, suspensiile de cristale lamelare.

Sisteme unidimensionale, sau cu două dimensiuni dispersate, numite și fibrilare. Din această categorie fac parte lanțurile macromoleculare rigide care au formă de bastonaș sau alte dispersii puternic anizometrice.

Sisteme corpusculare, care au trei dimensiuni dispersate. În această categorie intră toată dispersiile cu particule sferice sau apropiate de forma sferică.

Sisteme coerente, care, aparent, nu au nici o dimensiune dispersată, dar în realitate posedă o suprafață interfazică foarte mare. Aceste sisteme, de tipul gelurilor uscate, adsorbanților, schimbătorilor de ioni, sitelor moleculare, iau naștere din sisteme corpusculare sau fibrilare prin unirea acestora doar printr-un număr limitat de puncte, astfel că atît mediul de dispersie cît și faza dispersă sînt continue. Unirea unităților componente ale fazei disperse pentru a forma sisteme coerente poate avea loc prin forțe fizice — procesul numindu-se în general gelatinizare, sau prin legături chimice (covalente sau ionice) — procesul numindu-se reticularizare.

Sistemele coerente formate prin forțe fizice pot fi reversibile, adică prin schimbarea temperaturii sau concentrației se pot transforma în sisteme corpusculare.

IV.3.2. Energia superficială și suprafața specifică

Suprafața exterioară a granulelor unei faze solide fin dispersate fiind o limită de separare între două faze, prezintă proprietăți deosebite în raport cu volumul particulelor. Această limită constă de fapt dintr-un strat de o anumită grosime, mai bogat în energie datorită unor legături nesaturate și a unei concentrații ridicate în defecte de structură neaflate în echilibru termodinamic. Proprietățile solidelor nu prezintă un salt la limita de separare, ci o variație bruscă. Datorită acestor variații accentuate, limitele de separare pot fi privite practic ca discontinuități spațiale.

Stratul limită al granulelor este purtătorul unor energii deosebite, care se manifestă prin diverse fenomene și procese și care influențează starea de ansamblu a corpului în mod deosebit. Vorbim în acest sens de energia superficială și de fenomene superficiale. De aici rezultă că energia totală a unui corp este compusă din doi termeni: energia interioară U_i și energia superficială U_s.

$$U = U_i + U_s$$

Energia interioară este proporțională cu volumul, v, al corpului, iar energia superficială este proporțională cu numărul discontinuităților, w.

Se poate scrie:

$$U_i = i \cdot v \text{ și } U_s = \Sigma w \cdot \sigma$$

unde i este energia interioară a unității de volum și σ un factor de intensitate a energiei discontinuităților. Înlocuind în ecuația energiei totale se obține:

$$U = i \cdot v + \Sigma w \cdot \sigma$$

iar prin împărțire cu volumul rezultă energia totală a unității de volum:

$$U = i + \frac{\Sigma w \cdot \sigma}{v}$$

În funcție de forma exterioară a solidului, proporția discontinuităților ca: fețe, muchii și colțuri poate să ia valori diferite la volume egale. Factorul de intensitate a energiei acestor discontinuități este variabil și determină comportări diferite în condiții identice.

Numărul discontinuităților unui anumit volum de solid crește la mărunțirea acestuia, o dată cu creșterea suprafeței totale. Raportînd suprafața totală la masa solidului se obține suprafața specifică. Creșterea suprafeței specifice la divizarea unui corp solid în fragmente din ce în ce mai mici va fi însoțită de o creștere corespunzătoare a energiei superficiale specifice.

În tabelul IV.4. sînt trecute datele obținute la mărunțirea treptată a unui cub de NaCl avînd masa de 1 g.

Tabelul IV.4

Variația suprafeței specifice și a energiei superficiale la mărunțirea unui cub de NaCl

Numărul particulelor	Dimensiunea granulelor, cm	Suprafața specifică, cm^2/g	Energia superficială, J/g
1	0,77	3,6	$1,08 \cdot 10^{-4}$
$4,6 \cdot 10^2$	10^{-1}	28	$8,4 \cdot 10^{-4}$
$4,6 \cdot 10^5$	10^{-2}	280	$8,4 \cdot 10^{-3}$
$4,6 \cdot 10^8$	10^{-3}	2800	$8,4 \cdot 10^{-2}$
$4,6 \cdot 10^{11}$	10^{-4}	$2,8 \cdot 10^4$	$8,4 \cdot 10^{-1}$
$4,6 \cdot 10^{17}$	10^{-6}	$2,8 \cdot 10^6$	84

Energia superficială a unei anumite suprafețe poate fi definită drept energia pe care sistemul o absoarbe pentru formarea unei suprafețe exterioare de mărimea celei considerate. La solide, formarea unei suprafețe noi implică ruperea unor legături puternice și prin urmare valoarea energiei superficiale poate să atingă valori ridicate. În cazul solidelor cristaline, energia superficială a unei fețe depinde și de indicii (hkl) ale ei. Cele mai mari energii superficiale le posedă cristalele covalente și cele ionice, cele mai reduse le întîlnim la cristalele moleculare.

Valorile energiilor superficiale ale solidelor fiind influențate și de structura reală a suprafeței, depind într-o măsură însemnată de modul și de condițiile de preparare ale solidului, de tehnica de mărunțire, de natura atmosferei gazoase în care a avut loc mărunțirea ș.a.

IV.3.3. Influența gradului de dispersie asupra proprietăților fizice și chimice ale solidelor

S-a arătat că mărirea gradului de dispersie a unui solid atrage după sine o creștere a energiei superficiale specifice și prin aceasta o ridicare a energiei totale a corpului. Această variație se manifestă prin modificarea majorității proprietăților fizice și chimice ale solidului. Se vor trata în cele ce urmează doar cîteva exemple semnificative de proprietăți dependente de gradul de dispersie.

Presiunea de vapori. Modificarea presiunii de vapori deasupra unei fețe curbate a unei faze condensate, în raport cu presiunea deasupra unei fețe plane, este consecința modificării energiei efective de evaporare, care la rîndul ei este provocată de variația energiei superficiale. Dacă se notează prin q_R căldura de vaporizare a unui fragment din suprafața unei granule sferice avînd raza R, și prin q_0 căldura de vaporizare a unui fragment dintr-o suprafață plană, atunci putem scrie:

$$(q_0 - q_R)n = \alpha \cdot \mathrm{d}S$$

unde $n = \dfrac{4\pi R^2 \mathrm{d}R}{V}$ este numărul de fragmente din stratul superficial (de evaporat) de grosimea $\mathrm{d}R$ al granulei sferice, V este volumul unui fragment și

$$\mathrm{d}S = 8\pi R \mathrm{d}R$$

este variația suprafeței granulei la evaporarea stratului. Cu α s-a notat tensiunea superficială specifică la limita de separare a fazelor.

Înlocuind expresiile pentru n și $\mathrm{d}S$ rezultă:

$$q_R = q_0 - \frac{2\alpha}{R} V$$

Mărimea $\dfrac{2\alpha}{R} \cdot V$ are sensul unei energii care se eliberează la evaporarea unui fragment în decursul micșorării suprafeței granulei. Întrucît presiunea de vapori este:

$$P \sim e^{\frac{-E}{kT}}$$

și

$$\frac{2\alpha}{R} \cdot V = -E$$

rezultă:

$$\frac{P_R}{P_0} = \exp\left(\frac{2\alpha}{R} \cdot \frac{V}{kT}\right) \approx 1 + \frac{2\alpha}{R} \cdot \frac{V}{kT}$$

Deci presiunea de vapori P_R a unui fragment din suprafața curbată, crește exponențial în raport cu presiunea de vapori P_0 a unui fragment dintr-o suprafață plană, odată cu scăderea razei R a granulei.

Temperatura de topire. Ca urmare a modificării dimensiunilor liniare a unor particule cristaline se va modifica și temperatura de topire a cristalului. După I. E. Geguzin, temperatura de topire T_R a unui cristal având suprafața curbată (spre topitură) cu raza R este dată de relația :

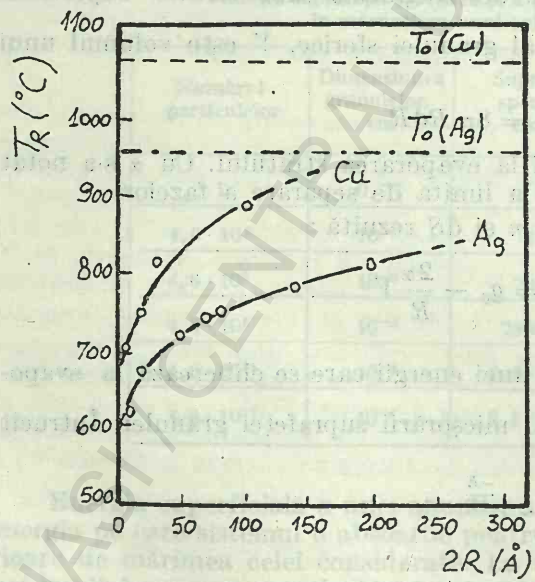
$$T_R = T_0 \exp\left(-\frac{2\alpha \cdot V}{R \cdot Q}\right) \approx T_0 \left(1 - \frac{2\alpha \cdot V}{R \cdot Q}\right)$$

unde :

T_0 este temperatura de topire a cristalului delimitat spre topitură de o suprafață plană, α este tensiunea superficială specifică a limitei de separare și Q este căldura latentă de topire.

Deci la $P = \text{const}$, temperatura de topire a unui fragment de solid scade, dacă i se reduc dimensiunile liniare.

Coborîrea temperaturii de topire a fost sesizată într-o serie de determinări experimentale. M. J. Takagi a observat micșorarea temperaturii de topire pe particule metalice fin dispersate, depuse în vid prin condensare pe un suport amorf. Momentul topirii s-a pus în evidență pe cale electronomicroscopică. S-a constatat că particule de plumb cu dimensiunea liniară de $\approx 5 \cdot 10^{-8}$ m se topesc cu 7 grade sub punctul de topire a metalului masiv, iar particule de $\approx 5 \cdot 10^{-9}$ m au temperatura de topire micșorată cu 41 grade. Alți autori au studiat topirea unor straturi subțiri de Bi și Zn, obținuți prin condensare, constatînd o scădere a temperaturii de topire a peliculelor o dată cu micșorarea particulelor constituente.



IV.11. Temperaturile de topire a unor particule de Hg și Cu în funcție de dimensiunea lor medie.

Determinări amănunțite în vederea stabilirii dependenței temperaturii de topire a unor solide disperse de dimensiunile particulelor discrete s-au efectuat pe granule sferice de Ag și Cu depuse pe un suport de carbon. Variația semnalată este redată grafic în fig. IV.11.

Alura curbelor satisface exact relația dedusă de Geguzin, dacă se înlocuiesc constantele prin valori corespunzătoare, de exemplu $\alpha = 10$ erg/cm^2 și $Q = 25$ cal/g pentru cupru. De altfel, determinarea experimentală a temperaturii de topire a unor granule disperse este una din metodele sigure pentru aflarea valorii α și deci a energiei limitei de separare a fazelor. După cum se poate constata din fig. IV.11, scăderea punctelor de topire înregistrate experimental la granulele de Ag și Cu atinge valori pînă la 400 grade.

Mecanismul autodifuziei. După cum se arată și în cap. IV.3, la sinterizarea solidelor disperse monofazice, difuzia poate avea loc prin două mecanisme principial diferite: autodifuzie de volum și autodifuzie superficială. Determinări experimentale pe bile sau sîrme subțiri au arătat că în cazul unor dimensiuni ale particulelor situate peste o anumită limită, sinterizarea lor la încălzire se desfășoară practic numai prin autodifuzie de volum. Astfel G. Kuczynski a constatat că pentru particule de oxid de aluminiu avînd dimensiunile între $3{,}4-7{,}4 \cdot 10^{-4}$m, sinterizarea în domeniul de temperatură 1700—1950°C are loc exclusiv prin autodifuzie de volum. O comportare analogă s-a observat la sinterizarea unor particule de argint metalic, cu diametre situate între $0{,}5-2 \cdot 10^{-4}$m, la care autodifuzia de volum este de asemenea procesul elementar predominant.

Raza punții de legătură, x, formată între două particule la sinterizare prin autodifuzie de volum, în condiții de temperatură și timp constante, depinde de dimensiunile particulelor prin relația:

$$\frac{X}{R} \sim R^{-3/5}$$

Această relație a fost verificată experimental îndeosebi pe granule sferice monocristaline de Al_2O_3.

Odată cu micșorarea diametrului granulelor unui solid dispers, crește contribuția difuziei superficiale la procesul de sinterizare. G. Kuczynski a pus în evidență acest fapt prin studiul sinterizării unor bile de cupru, avînd diametrele în domeniul 10 μm. Un rezultat analog s-a obținut și la sinterizarea unor particule sferice de fier cu diametre de 1—5 μm, la care cinetica procesului ascultă de asemenea de legea valabilă pentru autodifuzia superficială. Expresia matematică care leagă gradul de dispersie a particulelor de mecanismul transportului de materie în procesul de sinterizare este:

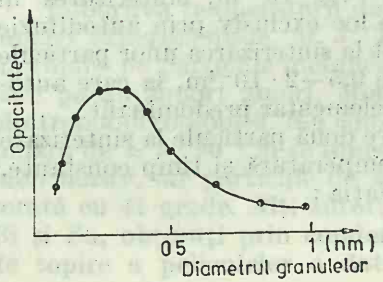
$$\frac{j_s}{j_0} \sim \frac{1}{R_0}$$

unde j_s este curentul de difuzie superficială, j_0 curentul de difuzie în volum și R_0 raza inițială a particulelor. Deci, în conformitate cu această relație, proporția autodifuziei superficiale în procesul de sinterizare crește direct proporțional cu gradul de dispersie.

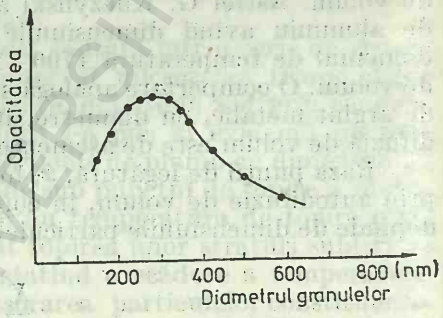
Proprietăți optice. O influență accentuată îl are gradul de dispersie a solidelor asupra proprietăților optice. De exemplu, o folie de aur de grosime microscopică este perfect opacă și are culoarea specifică acestui metal. La subțierea foliei pînă la o grosime de aproximativ 200 nm, ea devine translucidă și de culoare verzuie. La aceeași grosime un strat de argint devine albăstrui și translucid. O dată cu micșorarea în continuare

a gradului de dispersie pînă la dimensiuni coloidale, în sisteme cu particule de aur sau argint apar toate culorile situate între albastru, violet, roșu, verde și galben. Un alt exemplu îl oferă sulful, care în stare grosier dispersă este cenușiu opac și la creșterea gradului de dispersie se colorează succesiv albastru, violet, portocaliu și în final gălbui.

Alte substanțe, care în stare compact cristalină nu absorb lumina în domeniul vizibil, o dată cu creșterea gradului de dispersare prezintă o variație însemnată a absorbției nespecifice. De exemplu, gradul de opacitate a unor suspensii de sulfat de bariu variază conform graficului din fig. IV.12. Curba prezintă un maxim în domeniul coloidal, la o dimensiune a particulelor de 300 nm. O alură asemănătoare se observă la graficul care redă variația gradului de opacitate a unor suspensii de oxid de zinc (fig. IV.13). Și în acest caz opacizarea este maximă pentru dimensiuni situate în domeniul coloidal, între 200 și 300 nm.



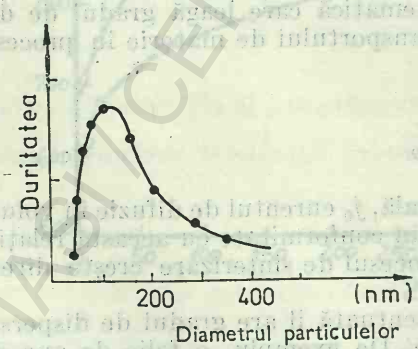
IV.12. Gradul de opacitate a unor suspensii de $BaSO_4$.



IV.13. Opacitatea unor suspensii de ZnO.

Cunoașterea acestor variații este importantă în industria pigmenților, întrucît puterea de acoperire a acestora nu crește nelimitat cu mărirea gradului lor de dispersie, ci atinge o valoare optimă într-un anumit domeniu.

Alte proprietăți fizice și chimice. O influență însemnată exercită gradul de dispersie al solidelor asupra proprietăților mecanice. Ca exemplu semnificativ poate servi variația durității unui agregat de carbon, care prezintă un maxim la dimensiunea de aproximativ 100 nm (fig. IV.14).



IV.14. Duritatea unor agregate de carbon în funcție de dimensiunile lor.

În electronică se cunosc o serie de influențe specifice ale gradului de dispersie asupra comportării unor materiale. Spre exemplu, capacitatea de emisie de electroni a unui catod depinde într-o măsură importantă de

gradul de dispersie a stratului oxidic superficial. Alte exemple se pot cita cu privire la construcția și funcționarea redresorilor, tranzistorilor, a celulelor fotoelectrice ș.a.

Ca proprietate bazată exclusiv pe fenomene superficiale, capacitatea de adsorbție a solidelor suferă de asemeni o creștere însemnată cu mărirea gradului de dispersie și implicit a suprafeței specifice. Asupra acestei variații influențează și modul de dispersare a solidului, precum și tratamente termice ulterioare procesului de dispersare. În cazul dispersării prin măcinare, un rol important îi revine mediului în care are loc mărunțirea. De exemplu, la măcinarea fină a cuarțului în prezența unor cantități mici de apă, capacitatea specifică de absorbție a pulberii uscate va fi mult mai ridicată.

Creșterea suprafeței specifice printr-o măcinare tot mai avansată fiind limitată de fenomenul de agregare a particulelor înalt disperse, capacitatea de absorbție a solidelor tinde asimptotic spre o valoare constantă la prelungirea unui proces de mărunțire mecanică.

Viteza de dizolvare a unui solid crește în mod bine cunoscut o dată cu mărirea gradului de dispersie.

Activitatea unor catalizatori solizi este de asemeni puternic influențată de gradul de dispersie, chiar dacă se face abstracție de creșterea suprafeței totale. Există și aici un optim al fineții particulelor, legat de caracterul specific al activității catalitice și de sensibilitatea față de otrăvuri.

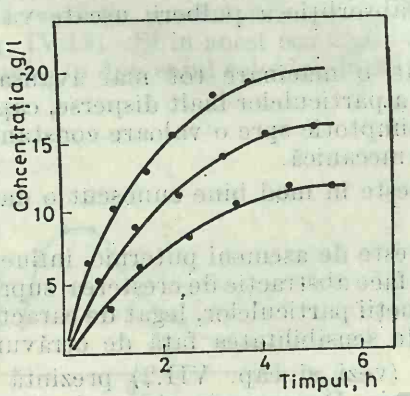
Reactivitatea chimică a solidelor (vezi și cap. VII.2) prezintă o creștere accentuată cu gradul de dispersie. Deoarece în sistemele eterogene vitezele unor reacții chimice sînt direct proporționale cu mărimea suprafeței de contact dintre reactanți, creșterea avansată a gradului de dispersie poate să confere unor reacții — foarte lente în condițiile solidului compact — un caracter exploziv. Sînt cunoscute o serie de materiale, care în stare fin divizată sînt capabile de oxidare violentă în contact cu aerul sau de descompuneri explozive. Manipularea în condiții industriale a acestor materiale cere măsuri de precauție deosebite ca: atmosferă inertă, îmbibare cu solvenți inactivi, menținere la temperaturi scăzute etc. În afară de creșterea suprafeței de contact, dispersarea fină a solidelor atrage după sine o creștere a însăși potențialului chimic a substanțelor prin procesul de „activare mecanică" (vezi cap. VII.2.1).

Un exemplu reprezentativ este oferit de solubilitatea cuarțului în diferiți agenți chimici, în funcție de gradul de dispersare a cristalelor acestui solid, care în stare compactă se remarcă printr-o stabilitate chimică deosebită. Începînd cu dimensiuni ale cristalitelor sub 100 μm, cuarțul începe să se dizolve la rece într-o soluție de NaOH 20%. La micșorarea granulelor, solubilitatea cuarțului crește sensibil, așa cum se poate observa în graficul din fig. IV.15. Explicația constă în aceea că la dispersarea mecanică a cuarțului crește proporția stratului superficial activat prin defecte de structură și se reduce energia necesară trecerii unor molecule în soluție. Stratul superficial al granulelor obținute prin măcinare devine un strat cvasiamorf, cu o posibilitate crescută pentru fenomene care au la bază schimbul de loc al unor molecule, atomi sau ioni. Existența acestui strat superficial amorfizat (strat Beilby) este dovedită de faptul că granulele de cuarț nu se dizolvă complet, chiar la o acțiune îndelungată a reactivului bazic, iar proporția solubilizată crește proporțional cu suprafața specifică.

IV.3.4 Pulberi

O interacțiune chimică între reactanți solizi implică de regulă aducerea lor în stare fin pulverulentă. Caracterul și viteza transformărilor care vor avea loc depind în mare măsură de proprietățile fizice și de structura pulberilor inițiale.

O pulbere constă de obicei dintr-un număr foarte mare de granule discrete, care se ating între ele cu o parte foarte redusă din suprafața lor. Contactul incomplet între granulele pulberilor este una din problemele



IV.15. Cinetica dizolvării cuarțului în soluție NaOH 20%: 1) granule de 60—88 μm; 2) granule de 25—30 μm; 3) granule de 10—15 μm.

esențiale în chimia tehnologică a solidelor. O importanță deosebită o are compoziția granulometrică a unei pulberi, densitatea aparentă, unghiul de taluz natural, porozitatea, mărimea suprafeței totale și a suprafeței de contact, friabilitatea, capacitatea de tasare, higroscopicitatea, conductibilitatea termică și electrică etc. La utilizarea practică a pulberilor trebuie să se cunoască în primul rînd toți acești parametri.

IV.3.4.1. Obținerea pulberilor

Procedeele de obținere a pulberilor sînt influențate de natura materiilor prime și de dimensiunile granulelor spre care se tinde. O aplicație largă o au procedeele de mărunțire mecanică, la care se învinge legăturile chimice și fizice din interiorul unor cristale sau sticle prin solicitări mecanice. Evoluția procesului de mărunțire mecanică poate fi influențată prin adaosuri convenabile. Efectul acestora se bazează pe modificarea viscozității atmosferei de măcinare sau a energiei superficiale a pulberii. Prin folosirea unor substanțe superficial active se poate forma un strat adsorbit sau chemosorbit în jurul granulelor, care le izolează, contracarînd efectul de aglomerare și deplasînd limita de dispersare la o finețe avansată a pulberii. Dacă aglomerarea granulelor foarte fine este urmarea unei încărcări electrostatice în timpul mărunțirii, aceasta se poate înlătura prin folosirea unor adaosuri radioactive. Totuși, indiferent de tehnica de mărunțire și de natura adaosurilor, procesul de măcinare decurge pînă la o stare de echilibru, cînd finețea de măcinare rămîne constantă. Diferitele procedee și utilaje mecanice de mărunțire produc în final spectre

granulometrice variabile, dar nici unul dintre ele nu permite o mărunțire nelimitată. La condiții identice de măcinare, granulometria finală depinde de natura solidului.

O tehnică deosebită de mărunțire constă în topirea solidelor și pulverizarea topiturii prin dispersare mecanică, cu ajutorul unor duze fine sau a unor jeturi de gaze fierbinți, urmată de răcirea picăturilor. O importanță deosebită a dobîndit în acest sens pulverizarea cu ajutorul jetului de plasmă, cînd topirea solidului și divizarea fină a fluidului se realizează într-un singur agregat de productivitate ridicată. După acest procedeu se obțin pulberi monogranulare din particule sferice.

O metodă folosită pe larg în industria chimică la obținerea unor pulberi din soluții constă în evaporarea rapidă a solventului prin „atomizare". Procedeul se folosește pe larg în tehnologia organică la obținerea în stare de pulbere a unor monomeri, pigmenți organici, medicamente.

Pulberile cele mai fin dispersate se obțin prin metode chimice și electrochimice. Astfel se obțin pulberi metalice prin reducerea, disocierea sau sublimarea unor oxizi, carbonați, sulfuri etc. La folosirea unor agenți de reacție în stare gazoasă se aplică cu succes procedeul stratului fluidizat.

La obținerea pulberilor metalice prin electroliză se pornește de la soluții sau topituri. În condiții strict controlate se obțin depuneri catodice pulverulente omogene, de structură dendritică.

Pulberi oxidice se obțin pe cale chimică prin disocierea hidroxizilor sau a unor săruri oxigenate ca: oxalați, carbonați, sulfați, acetați etc. Săruri în stare pulverulentă se obțin de obicei prin reacții de precipitare urmate de filtrare, uscare și sfărîmare mecanică.

IV.3.4.2. Proprietățile fizico-chimice și mecanice ale pulberilor

Generalități

După K. Torkar, proprietățile pulberilor în raport cu solidul compact sînt condiționate de conținutul suplimentar de energie liberă a stării dispersate față de starea de stabilitate termodinamică maximă (cristalul ideal). Acest surplus de energie atrage după sine următoarele:

a) o pulbere ia parte cu atît mai ușor la o reacție chimică, cu cît activitatea sa este mai ridicată; reacția va începe la temperatură mai joasă decît cea obișnuită;

b) din cauza energiei de activare mai mici, reacția chimică va decurge cu viteză mai mare;

c) efectul termic al reacției unei pulberi va fi mult mai ridicat decît la solide mai puțin active.

Cauzele activității crescute (vezi și cap. VII.2.1) rezidă în suprafața de contact mult mărită precum și în starea energetică a atomilor pe suprafețe, muchii, colțuri sau vîrfuri. Totodată și stratul de atomi din imediata vecinătate cu cei superficiali prezintă o energie mai ridicată, din cauza perturbării aranjamentului cristalin de către defecte neaflate în echilibru termodinamic. Grosimea totală a stratului „activ" nu este constantă și depinde de istoria termică a solidului, adică de condițiile de obținere a pulberii. Prin cristalizare din soluții rezultă pulberi cu suprafețe specifice sensibil mai mici și activitate mai scăzută decît la pulberi obținute prin măcinare.

Activitatea catalitică

Activitatea pulberilor este strîns legată de proprietăţile lor catalitice. Nu numai energia superficială a pulberilor, ci şi energia de activare a reacţiilor catalizate depinde de gradul de finețe şi de tratamentele termice anterioare asupra pulberilor. O dată cu creşterea temperaturii unor tratamente termice se semnalează modificări sensibile ale energiei de activare. Activitatea catalitică specifică, definită prin raportul activitate/suprafaţă totală, nu este o mărime constantă, întrucît numai o fracţiune de suprafaţă este activă. Dacă activitatea specifică creşte cu temperatura unor tratamente termice anterioare, explicaţiile pot fi următoarele :

a) activitatea catalitică este inerentă suprafeţelor ordonate ale cristalelor, iar tratamentul termic face ca proporţia acestor suprafeţe să crească ;

b) la temperaturi mai ridicate, suprafaţa solidului se găseşte într-o stare de afinare termică care se conservă prin răcire rapidă ;

c) atmosfera gazoasă are la temperaturi mai ridicate un efect de afinare asupra texturii solidului.

Aderenţa

Aderenţa granulelor unei pulberi uscate fin disperse este provocată de regulă prin intermediul unor straturi adsorbite. Se poate constata experimental că aderenţa unei pulberi scade sensibil în urma unei încălziri sub vid, care îndepărtează stratul adsorbit. O aderenţă cauzată de încărcarea electrostatică a granulelor nu scade printr-un tratament de desorbţie. Aderenţa unei pulberi se determină prin aşezarea unei cantităţi anumite de pulbere între două plăci netede (de exemplu plăci de sticlă) şi măsurarea forţei de rotire planparalelă a uneia dintre plăci cu un unghi de 90°. Aderenţa se exprimă cu relaţia :

$$F = h \cdot \frac{S}{d}$$

unde h este aderenţa specifică şi are dimensiunile unei tensiuni superficiale, F este forţa de aderenţă, d diametrul mediu al granulelor şi S suprafaţa plăcilor.

Granule mari, neavînd nici o faţă de cristal mai dezvoltată, aderă puţin între ele şi la suport şi astfel forţa de aderenţă este invers proporţională cu dimensiunile granulelor.

Permeabilitatea

Permeabilitatea pentru gaze sau lichide a pulberilor, o mărime importantă la reacţii chimice în sisteme eterogene, este legată direct de suprafaţa specifică prin relaţia :

$$\Delta p = \frac{h \cdot \rho \cdot \eta \cdot v \cdot L \cdot s^2}{g} \cdot \frac{(1-f^2)}{f^3}$$

unde :

Δp = pierderea de presiune la trecerea unui fluid printr-un strat pulverulent fix ;
h = factor de formă, variind între 3 și 6 ;
ρ = densitatea pulberii ;
η = vîscozitatea fluidului folosit ;
v = viteza liniară în conducta care conține stratul de pulbere ;
L = grosimea stratului cilindric de pulbere ;
s = suprafața specifică a pulberii ;
g = accelerația gravitațională ;
f = fracția de volum liber în strat.

Fracția de volum liber este raportul dintre volumul golurilor dintre granule și volumul total al stratului pulverulent :

$$f = 1 - \frac{4\pi \cdot m}{d^2 \cdot L}$$

unde m este masa stratului pulverulent și d diametrul stratului cilindric de pulbere.

Expresia care leagă suprafața specifică a unui strat de pulbere de rezistența hidraulică servește în practică la determinarea experimentală a gradului de dispersie a solidelor. Valorile obținute au însă un caracter relativ, întrucît nu se referă decît la capilarele deschise, fără a ține seama de porii închiși sau deschiși într-o singură direcție. Dintre metodele uzuale, bazate pe măsurători de rezistență hidraulice, o răspîndire largă a găsit cea pusă la punct de R. Q. Blaine, care permite determinarea suprafeței specifice a pulberilor în numai cîteva minute.

Adsorbția

Adsorbția fizică a gazelor de către pulberi, determinată de starea energetică a suprafeței de separare gaz-solid, crește la scăderea temperaturii. Dacă se cunoaște volumul unui strat monomolecular adsorbit și dimensiunea moleculelor, se poate afla ușor suprafața totală a unei pulberi. Metoda BET (S. Brunauer, P. H. Emmet și E. Teller) se bazează pe determinarea volumului de gaz adsorbit la temperatura azotului lichid, în condiții de echilibru adsorbție-desorbție. Ecuația de bază, care leagă volumul total de volumul stratului monomolecular adsorbit, conform teoriei BET, este :

$$v = \frac{v_m \cdot c \cdot p}{(p - p_0) + (c - 1) \cdot p/p_0}$$

unde v este volumul total de gaz adsorbit la presiunea de echilibru p, v_m volumul unui strat monomolecular complet, p_0 presiunea de saturație a gazului la temperatura de măsurare, și c o mărime calorică, cu ajutorul căreia se poate calcula căldura de adsorbție a primului strat adsorbit.

O relație asemănătoare, valabilă într-un domeniu mai larg de presiuni, a fost propusă de G. F. Hüttig :

$$\frac{p}{v}\left(1 + \frac{p}{p_0}\right) = \frac{1}{v_m} \cdot C + \frac{p}{v_m}$$

Valorile cele mai exacte se obțin pentru presiunea relativă $p/p_0 = 0{,}7$.

Moleculele lichidelor sînt fixate de suprafețele unui solid sau prin forțe puternice, bazate pe legături chimice de valență, sau prin forțe relativ slabe de legături fizice sau de tensiuni superficiale. Dacă apare chemosorbția, se dezvoltă o peliculă monomoleculară de lichid, care nu poate fi îndepărtată prin micșorarea concentrației moleculelor în soluția de contact. La o adsorbție fizică sau sub acțiunea tensiunii de interfață se formează o peliculă a cărei grosime depinde de concentrație. Mecanismul prin care se fixează moleculele este variabil, și în multe cazuri incomplet studiat.

Compoziția granulometrică

Pentru caracterizarea unei pulberi, alături de dimensiunea medie a granulelor și suprafața specifică corespunzătoare este necesar să se cunoască și spectrul granulometric. Stabilirea compoziției granulometrice se efectuează în practică prin cernere pe un șir de site calibrate, prin separare în curent de aer, prin metode de difuzie, de clasare electrostatică, de sedimentare. Cele din urmă sînt cunoscute în diferite variante, ca metoda pipetei după Andreasen, metoda bilelor scufundate, metoda balanței de sedimentare, metoda manometrică. Alura spectrului granulometric al unei pulberi depinde în primul rînd de modul de obținere și de natura materialelor. În practică se folosesc deseori compoziții granulometrice realizate în mod artificial, prin amestecarea unor fracțiuni diferite în proporție bine determinată. Proprietățile pulberilor pot fi astfel reglate într-un domeniu foarte larg, în funcție de cerințele practice, care pot oscila între compactitate maximă sau permeabilitate cît mai ridicată.

IV.3.4.3. Corelații între textura și comportarea pulberilor

Fiecare granulă a unui material pulverulent poate fi constituită dintr-un număr ridicat de cristalite elementare, uniforme sau diferite prin compoziție chimică, structură și proprietăți. Forma granulelor determinată de modul de obținere a materialului pulverulent poate fi foarte diferită. După forma granulelor, pulberile se împart de regulă în două mari categorii : 1) granule izometrice, mai mult sau mai puțin sferice și 2) granule anizometrice, care pot fi de formă aciculară sau lamelară. Evident că există un număr mare de forme intermediare, mai apropiate de una sau alta din cele amintite. În cazul granulelor anizometrice, o așezare ordonată a lor în spațiu poate să atragă după sine o anizotropie a proprietăților masei pulverulente.

Așezarea relativă a granulelor în volumul unei pulberi vărsate liber este dictată de tendința spre dobîndirea unei energii potențiale cît mai mici. Nivelul energiei potențiale al unei granule devine minim, dacă dimensiunea ei cea mai mică este orientată paralel cu direcția forței de gravitație.

Probabilitatea W_i ca o granulă de formă anizometrică să ajungă prin cădere liberă pe o față dată se poate calcula în prima aproximație ca fiind

proporțională cu suprafața S a acestei fețe și invers proporțională cu energia potențială a granulei:

$$W_i = \frac{S_i/U_i}{\Sigma S/U} \cdot 100\ (\%)$$

De exemplu, pentru granule de dimensiuni $a \times a \times na$, probabilitatea căderii libere pe o față laterală crește repede, dacă n urcă de la 1 spre 2, atingînd 89% la $n = 2$. La granule de formă paralelipipedică rectangulară cu laturile $a \times 2a \times 3a$, probabilitățile căderii pe fețele corespunzătoare se găsesc în raportul 3 : 19 : 78. În volumul unei pulberi care nu este vărsată liber, diferența dintre aceste probabilități poate fi mult micșorată dar ele nu se egalează. Ca urmare a celor arătate, granulele alungite dintr-o pulbere tind întotdeauna spre poziții paralele cu planul orizontal, conferind astfel masei proprietăți net diferite în funcție de direcție. Rezultă de aici importanța formei și a așezării relative a granulelor unei pulberi asupra evoluției unor procese și asupra proprietăților finale a unor produse. Astfel, la pregătirea unor pulberi obținute prin diverse metode, devine importantă reglarea formei și a repartiției particulelor individuale.

Proprietățile fizice ale pulberilor, determinate de dimensiunea, forma și poziția relativă a particulelor, sînt: caracteristicile de volum, unghiul de taluz natural, densitatea aparentă, porozitatea ș.a. Unghiul de taluz natural depinde și de rugozitatea suprafeței granulelor, de umiditate și alți factori. Pentru majoritatea pulberilor uscate la aer, avînd dimensiunile medii ale granulelor între 0,1 μm și cîțiva mm, unghiul de taluz natural este situat între 35 și 50°.

O altă caracteristică a texturii pulberilor o reprezintă modul de dezvoltare a suprafeței interne, adică a mărimii și a repartiției porilor. Alături de porozitatea intergranulară, rezultatul așezării necompacte a granulelor, există și pori în interiorul granulelor, determinînd porozitatea intragranulară. Porii sînt caracterizați prin tipul lor (intra- sau intergranulare), prin dimensiunile lor, prin caracterul lor (pori deschiși, pori comunicanți, pori închiși). Porii intragranulari pot fi atît deschiși cît și închiși (izolați). Porii intergranulari în materialele pulverulente nepresate sînt întotdeauna comunicanți între ei și cu exteriorul.

Porozitatea totală a unei pulberi determină — alături de compoziția chimică — densitatea aparentă a acesteia. La o densitate absolută dată, densitatea aparentă depinde în mod complex de compoziția granulometrică, forma granulelor, caracteristici superficiale, presiunea straturilor superioare, umiditatea, prezența unor impurități. Modificarea unuia dintre acești parametri poate influența valoarea porozității totale și a densității aparente prin micșorare sau creștere cu 50—80%.

Teoretic, în cazul cel mai simplu al unor granule sferice și identice, atingerea lor în cîte 6, 8 sau 12 puncte corespunde unei porozități situate între 47,64 și 25,95%. Practic, datorită unor forme diverse și a rugozității superficiale a granulelor unei pulberi, în starea liber vărsată porozitatea ia valori intermediare între aceste limite.

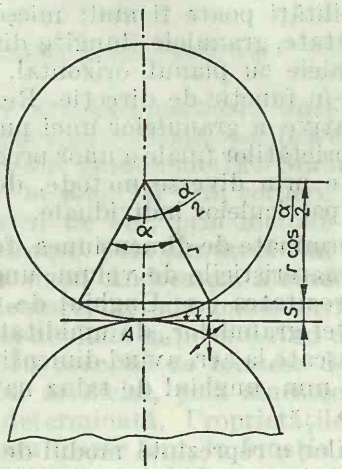
Dimensiunile porilor se pot determina direct pe cale microscopică sau electronomicroscopică, sau prin metode indirecte, de îmbibare. Procedeul cel mai cunoscut, elaborat de H. L. Ritter și L .C. Drake, se bazează pe

îmbibarea unei probe sub presiune cu mercur. Raza r_p a porilor umpluți cu mercur la presiunea p se calculează cu ajutorul relației lui Washburn :

$$r_p = \frac{2\sigma \cos \theta}{p}$$

unde σ este tensiunea superficială a mercurului și θ unghiul de contact. Presiunea necesară va fi cu atît mai mare, cu cît se îmbibă pori mai mici. Pentru pori mai mici decît 100 Å presiunea necesară trece de 1 atm.

În masele pulverulente reale, distanțele dintre granulele învecinate diferă foarte mult, unele fiind lipsite de contacte directe între ele, altele atingîndu-se complet pe una din fețele laterale. Pentru a preciza noțiunea de contact superficial între granulele unei pulberi solide, considerăm cazul



IV.16. Schema contactului dintre două granule sferice.

ideal a două particule sferice cu raza r (fig. IV.16). Notăm cu S raza de acțiune a forțelor moleculare și cu α unghiul care delimitează suprafața aflată sub acțiunea forțelor moleculare a granulei învecinate. Se observă că există următoarea relație geometrică :

$$S = r\left(1 - \cos \frac{\alpha}{2}\right)$$

Dacă se admite pentru S o valoare de 1 Å (10^{-10}m) și pentru r valori între 0,01 și 1 mm atunci rezultă pentru unghiul α valori de cîteva secunde pînă la cîteva minute. Aceste valori ale unghiului α corespund la o suprafață teoretică a zonei de contact superficial între granulele învecinate situată la 10^{-7}—10^{-4} din suprafața totală a pulberii. Rezultatele unor determinări experimentale pe mase pulverulente reale au condus la valori ale suprafeței de contact reprezentînd 10^{-6}—10^{-7} din suprafața totală.

Întrucît suprafața totală a unei pulberi este determinată de gradul de dispersie, suprafața de contact depinde la rîndul ei tot de dimensiunile granulelor. Pentru cazul teoretic al unor pulberi din particule sferice s-au calculat valorile din tabelul IV.5.

Din cauza rugozității superficiale a granulelor, la solide pulverulente reale, suprafața totală adevărată este mult mai mare decît cea aparentă. Determinări experimentale prin procedeul BET sau prin adsorbția unor coloranți, duce la valori de sute și mii de ori mai ridicate decît valoarea suprafeței aparente calculată pe baza unor măsurători microscopice asupra dimensiunii granulelor.

Totodată însă, rugozitatea superficială îngreunează contactul dintre granule, separîndu-le între ele. De aceea, fără a comite o eroare esențială, ordinul de mărime a suprafeței zonei de contact între granulele unei pul-

Tabelul IV.5

Mărimea suprafeței de contact între granulele unei pulberi

Diametrul granulelor, cm	Numărul granulelor/cm³	Suprafața de contact, cm²/cm³
1	1	$3 \cdot 10^{-6}$
$5 \cdot 10^{-1}$	7,64	$6 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-1}$	$9,57 \cdot 10^{2}$	$3 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-2}$	$7,64 \cdot 10^{3}$	$6 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-2}$	$9,57 \cdot 10^{5}$	$3 \cdot 10^{-4}$
$5 \cdot 10^{-3}$	$7,64 \cdot 10^{6}$	$6 \cdot 10^{-4}$

beri poate fi considerat egal cu cel al valorii corespunzătoare din tabelul IV.5.

Tasarea sau presarea corpurilor pulverulente, operație deseori folosită în practica de cercetare și industrie, conduce la mase care prin parametrii lor se deosebesc net de pulberile vărsate liber. Prin tasarea unor pulberi se micșorează mult porozitatea totală prin așezarea mai compactă a granulelor, suprafața de contact nemijlocit între granule rămînînd practic neschimbată.

La comprimarea puternică prin presare a unei pulberi reale, au loc următoarele modificări principale:

a) se micșorează distanța medie dintre suprafețele granulelor învecinate;

b) se modifică forma particulelor și se produce ruperea lor, însoțită de creșterea suprafeței totale;

c) se modifică suprafața zonei de contact nemijlocit între granule.

Teoretic, comprimarea unei pulberi conduce și la o oarecare micșorare a volumului porilor intragranulari și astfel la creșterea densității granulelor. Compresibilitatea solidelor fiind însă foarte mică, acest efect este cu totul neînsemnat, și creșterea densității aparente proprii a granulelor, la comprimarea puternică a pulberii, poate fi neglijată.

În ce privește micșorarea distanței dintre suprafețele granulelor vecine, influența presiunii specifice este foarte accentuată. La presiuni foarte înalte de comprimare a unor pulberi, porozitatea lor se apropie practic de valoarea zero.

Suprafața zonelor de contact dintre granulele unei pulberi suferă o creștere însemnată prin comprimare puternică. Experimental s-a găsit că mărimea suprafețelor de contact a căror proiecții stau perpendicular pe direcția forței de comprimare crește direct proporțional cu creșterea presiunii specifice.

Dacă se consideră două granule aflate în contact, asupra cărora se exercită o forță de comprimare, creșterea suprafeței lor de contact va începe în momentul cînd presiunea specifică depășește o anumită valoare critică, necesară deformării plastice a materialului. La menținerea forței de comprimare, suprafața de contact va crește pînă la limita rezistenței la rupere a granulelor.

În general creșterea suprafeței de contact între granulele unei pulberi sub acțiunea unei forțe de comprimare poate să se producă atît prin deformări plastice sau elastice ale granulelor, cît și prin apariția unor noi zone de contact. Evoluția exactă a creșterii suprafeței de contact va fi mai mult sau mai puțin complexă, în funcție de așezarea spațială reciprocă a granulelor, de rigiditatea lor, de prezența și modul de distribuție a unor adaosuri superficiale precum și de alți factori. Mărirea suprafeței de contact prin compresiune se mai poate produce și ca urmare a apariției unor adîncîri pe suprafața granulelor, sub acțiunea exercitată de proeminențele altor granule. În funcție de condițiile specifice de lucru, importanța fiecăruia dintre fenomene și factori poate fi diferită. Schimbări esențiale se produc la ridicarea temperaturii unei pulberi, prin recristalizări, sinterizări și alte procese (Capitolul VI).

IV.3.5. Coloizi

IV.3.5.1. Starea coloidală

Starea coloidală a solidelor, definită prin dispersarea granulelor pînă la dimensiuni situate între 500 și 1 nm, o întîlnim atît la materiale organice (de exemplu : clei de oase, albuș de ou, rășini) cît și la solide anorganice, îndeosebi la SiO_2, Al_2O_3 și compușii celor doi oxizi în stare hidratată sau anhidră.

Un solid aflat în starea dispersă poate manifesta și atunci „proprietăți coloidale", cînd numai una sau două din dimensiunile granulelor se situează în domeniul corespunzător, așa cum se întîmplă la cristalele aciculare de azbest sau la cele fin lamelare ale mineralelor argiloase. Caracterul unui solid dispers este determinat în mare măsură de ordinul de mărime a suprafeței sale specifice, care, la rîndul lui depinde în cazul particulelor anizometrice în primul rînd de dimensiunea minimă.

Starea coloidală nu reprezintă doar un domeniu critic, de tranziție, între stările grosier disperse și molecular disperse, deși trecerea de la o stare la alta se face în mod continuu ; domeniul coloizilor este bogat în diversități și legi proprii, care îi conferă o importanță de sine stătătoare.

Particulele din domeniul coloidal se împart după modul în care pot fi puse în evidență în două categorii : particule submicronice, cu dimensiuni situate între 0,5 μm și 6 nm și particule amicronice, de dimensiuni între 6 nm și 1 nm. Particulele submicronice se pot vedea la ultramicroscop (metoda „cîmpului întunecat") sub forma unor particule discrete. Privind o suspensie cu particule submicronice perpendicular pe un fascicul incident de lumină monocromatică, se observă un con de luminozitate (efectul Tyndall). La trecerea fasciculului luminos printr-o soluție adevărată, aceasta se comportă „optic goală", fasciculul rămînînd invizibil. În cazul sistemelor disperse cu particule amicronice, efectul Tyndall este foarte scăzut. Existența particulelor discrete se constată cel mai ușor prin acțiunea lor nucleativă asupra unor soluții saturate.

În multe cazuri, mărimea particulelor coloidale poate fi apreciată, cu aproximație, pe cale pur vizuală. În domeniul situat spre starea grosier dispersată, particulele coloidale au efect maxim de opacizare; explicația constă în aceea că dimensiunile particulelor sînt de același ordin de mărime ca lungimea de undă a luminii vizibile și duc la fenomene de difracție și interferență, care măresc efectul lor de opacizare. În domeniul apropiat de dispersia moleculară, în sisteme coloidale se observă perpendicular pe direcția unui fascicul de lumină albă o opalescență alb-albăstruie, iar pe direcția de iluminare se vede o nuanță roșietică. Acest fenomen, cunoscut sub denumirea de dispersie Rayleigh, se bazează pe faptul că particulele solide fiind mai mici decît lungimea de undă a luminii, nu pot avea loc fenomene de interferență sau modificare a lungimii de undă. De fapt are loc o difuzie a luminii, variabilă cu lungimea de undă, și anume difuzia este mai pronunțată la lungimi de undă mai mici (albastru) și mai slabă la lungimi de undă mai mari (roșu). Relația cantitativă ce caracterizează fenomenul, cunoscută ca legea lui Rayleigh, ne indică faptul că intensitatea luminii dispersate, I, este invers proporțională cu puterea a patra a lungimii de undă, λ:

$$I = \frac{C}{\lambda^4}$$

Expresia scrisă în forma de mai sus, mult simplificată, conține mărimea C, dependentă de raza particulelor r, de indicele de difracție a mediului de dispersie n_0, de cel al solidului dispersat, n, și de o constantă h:

$$C = h \cdot r^6 \cdot \frac{n + b_0}{n^2 + 2n_0^2} \cdot (n - n_0)^2.$$

Un fotometru de dispersie pentru măsurători cantitative și înregistrarea automată a raportului dintre intensitatea luminii dispersate și cea a fasciculului incident o dată cu variația lungimii de undă a fost pus la punct de Mc Intyre și Doderer.

Dispersia Rayleigh este deseori folosită în scopul determinării mărimii particulelor în domeniul amicronic. Efectul poate fi pus în evidență în mod deosebit, la anumite sticle care, prin tratamente termice adecvate prezintă un fenomen de dezamestec manifestat prin separări microfazice. Din cauza dispersării luminii albe de către aceste separări, aceste sticle, privite pe direcția transmisiei, apar roșietice, iar privite pe direcția normală apar albăstrui.

Solidele coloidal dispersate pot fi atît cristaline cît și amorfe. Majoritatea coloizilor organici, acidul silicic coloidal și silicații sintetici coloidali, sînt amorfi, în timp ce majoritatea mineralelor argiloase au o structură cristalină, care poate fi pusă în evidență cu ușurință pe cale röntgenografică sau electronomicroscopică. În ambele situații — particule cristaline sau amorfe — pentru multe proprietăți rolul determinant îl are suprafața specifică foarte ridicată, care conduce la maxime sau minime la o serie de caracteristici pentru domeniul dispersării coloidale.

Coloizii se împart în funcție de starea de agregare a mediului de dispersie în: aerosoli (mediu gazos), liosoli (mediu lichid) și xerosoli (mediu solid).

IV.3.5.2. Principii fundamentale de obținere a coloizilor

Datorită faptului că starea coloidal dispersă este situată între cea grosier dispersă și cea molecular dispersă, coloizii pot fi obținuți pe două căi :

— prin dispersia particulelor mari în altele tot mai mici, pînă se ajunge în domeniul dimensiunilor coloidale ;

— prin condensarea (aglomerarea) moleculelor sau ionilor dintr-o soluție în particule coloide, deci prin scăderea gradului de dispersie.

Dispersarea solidelor pînă la dimensiuni coloidale prin procedee mecanice (mori coloidale) se efectuează numai pe seama unei cheltuieli mari de energie ; pe de altă parte, chiar la procese de măcinare (prin frecare sau lovire) îndelungate, doar o mică parte din materialul prelucrat atinge dimensiunile coloidale. Cu ajutorul unor mori coloidale speciale și prin folosirea unor adaosuri „peptizante", care măresc stabilitatea particulelor (de exemplu pirofosfat de sodiu) se obțin totuși pe cale mecanică particule avînd dimensiuni pînă la 10 nm. Dacă se pornește de la solide inițiale cristaline, o dată cu mărunțirea fină poate avea loc și o distrugere parțială a structurii reticulare (amorfizare).

Alte procedee de dispersare se bazează pe acțiunea ultrasunetelor asupra unor particule grosier disperse. Prin zguduirile produse, acestea din urmă se pot fărîmița pînă la dimensiuni coloidale. Deoarece acțiunea ultrasunetelor este selectivă, depinzînd de natura materialului supus dispersării, s-a propus folosirea lor la analiza minereurilor : prin dispersare, componentele argiloase și silicioase se separă imediat sub formă de suspensii și analiza lor se face mai repede.

Un alt procedeu de dispersare, ocupînd un loc deosebit la obținerea metalelor coloidale, constă în pulverizarea fină cu ajutorul arcului electric. Între doi electrozi, confecționați din solidul de dispersat, se produce un arc electric sub apă ; în jurul arcului apar „nori" colorați de metal dispersat coloidal.

Dispersarea unor particule grosiere pe cale chimică, prin transformări ciclice repetate, poate să conducă și ea în unele cazuri pînă la dimensiuni coloidale.

Obținerea coloizilor prin condensare, din starea molecular dispersă poate fi realizată pe cale fizică sau în urma unor reacții chimice.

Astfel, la cristalizarea din soluție a unui solid, procesul de creștere a particulelor prin condensarea moleculelor sau ionilor poate fi oprită la dimensiuni coloidale, fără a se ajunge la particule grosier disperse. Una din căile posibile constă în suprasaturarea bruscă a unei soluții, cînd iau naștere un număr atît de ridicat de germeni de cristalizare, încît întreaga cantitate de material dizolvat se separă spontan sub forma particulelor coloidale. Așa, de exemplu, se poate obține sulf coloidal prin răcirea bruscă a unei soluții alcoolice. O metodă clasică este cea de „înlocuire a solventului" : substanța care va forma coloidul se dizolvă mai întîi într-un solvent potrivit iar soluția formată se toarnă apoi într-un alt lichid, miscibil în orice proporție cu solventul folosit, dar care nu dizolvă substanța dată. Soluția suprasaturată ce ia naștere din primul moment se transformă brusc într-un coloid. De exemplu, turnînd lent o soluție alcoolică de colofoniu în apă, se obține colofoniu coloidal dispersat.

Formarea coloizilor la reacții chimice de precipitare este condiționată în primul rînd de raportul dintre viteza procesului de nucleație și cea a

creşterii germenilor. Dacă prima este mult mai mare decît cea de-a doua, există probabilitatea să se separe un precipitat alcătuit din particule coloidale. Uneori se poate ajunge la acelaşi rezultat prin adăugarea unui „coloid de protecţie", care îmbracă particulele formate prin precipitare într-un stadiu incipient, împiedicîndu-le să crească şi astfel rezultă de asemeni un solid în stare coloidă.

Şi într-o soluţie proaspătă saturată de acid silicic, reacţia de polimerizare, respectiv policondensare, poate fi întreruptă sau se poate încheia într-un stadiu cînd particulele au ajuns la dimensiuni coloidale. Se foloseşte în acest scop un adaos de electroliţi care în urma adsorbţiei lor conferă particulelor coloidale sarcini de acelaşi semn, ceea ce împiedică continuarea policondensării respectiv agregarea particulelor.

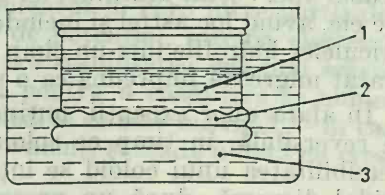
Cu ajutorul unor adaosuri adecvate şi prin condiţii corespunzătoare, obţinerea coloizilor poate fi într-o oarecare măsură dirijată spre particule cu dimensiuni situate între anumite limite.

La procesele de policondensare iau naştere probabil întotdeauna mai întîi solide amorfe, care de la caz la caz trec în starea cristalină printr-un proces de „îmbătrînire", condiţionat de temperatură, timp şi alţi factori.

IV.3.5.3. Proprietăţile coloizilor

Viteza de sedimentare a particulelor în apă la 20°C ia valori foarte mici în domeniul dimensiunilor coloidale. Spre exemplu, particulele avînd un diametru de $r = 10^{-6}$ m coboară cu numai 4 cm pe zi, în timp ce acelea cu $r = 10^{-7}$ m nu se mai depun decît cu 4 mm pe zi. Această comportare poate servi la separarea coloizilor de materialele grosier disperse. Separarea prin simplă depunere în urma şederii suspensiei se numeşte sedimentare statică, separarea în curent de lichid numindu-se sedimentare dinamică. Calculul vitezei de depunere a particulelor se efectuează după formula lui Stokes.

Separarea coloizilor de substanţe molecular disperse se bazează pe o proprietate a coloizilor, studiată încă de Graham (1861): particulele de dimensiuni coloidale sînt reţinute de membrane semipermeabile, în timp ce ionii sau moleculele difuzează relativ repede prin ele. Fenomenul se numeşte dializă şi este deseori întîlnit în natură, în lumea vegetală şi cea animală. În tehnică se folosesc dispozitive denumite dializoare, avînd o construcţie redată schematic în fig. IV.17: un vas mai mic (1), conţi-



IV.17. Schema constructivă a unui dializor: 1) vas cu amestec; 2) membrană; 3) vas cu solvent pur.

nînd o soluţie moleculară şi un coloid, este închis în partea inferioară cu o membrană semipermeabilă (2) (din piele animală, băşici animale, pergament vegetal, colodiu etc.) şi suspendat într-un vas mai mare (3), umplut cu solvent pur. Cu timpul, particulele solidului dispersat molecular vor migra prin membrană în solventul pur, iar coloidul va rămîne pe loc.

Accelerarea procesului de dializă se realizează prin : agitarea continuă a celor două medii lichide, reînnoirea permanentă a solventului pur, suprapunerea peste gradientul de concentrație a unui cîmp electric continuu (electrodializă).

O altă metodă de separare a coloizilor de soluții adevărate constă în așa-numita ultrafiltrare. Ultrafiltrele se pot executa cu dimensiuni bine determinate a porilor și permit astfel chiar o clasare a particulelor coloidale. Filtrele propriu-zise se așează pe o placă de porțelan sau sticlă sinterizată, ultrafiltrarea efectuîndu-se sub presiune. Analog dializei, și ultrafiltrarea se poate efectua într-un cîmp electric continuu în vederea accelerării procesului.

Atît la determinarea dimensiunilor particulelor coloidale, cît și la separarea lor de fracțiuni cu diferite mase moleculare, se utilizează și procedeul ultracentrifugării. În acest caz, locul accelerației gravitaționale din formula lui Stokes o ia o accelerație centrifugală de o valoare de mii de ori mai mare.

Dispersiile coloidale nu prezintă decît un efect crioscopic redus. Calculînd masa moleculară a particulelor pe baza acestui efect, rezultă că numărul moleculelor prezente este relativ scăzut, în timp ce masa lor este ridicată. De exemplu în cazul acidului silicic, după scurt timp de păstrare, s-au obținut valori pentru M situate între 1500 și 5000, ceea ce indică un grad de polimerizare ridicat.

O altă cale de stabilire a masei moleculare pornește de la influența ei asupra coeficientului de difuzie :

$$D = K \cdot M^{-1/2},$$

unde D este coeficientul de difuzie și K o constantă. Determinarea experimentală a coeficientului de difuzie, pe baza legii lui Fick, este destul de dificilă la coloizi, întrucît aceștia au o presiune osmotică scăzută.

Coloizii se împart în mod obișnuit în două categorii : coloizi liofili și coloizi liofobi (respectiv hidrofili și hidrofobi). Caracterul lor nu este însă invariabil în această privință, existînd posibilitatea — în unele cazuri — de a trece prin modificarea pH-ului sau prin schimb ionic particulele coloizilor dintr-o situație în cealaltă.

Coloizii liofili se înconjoară, în funcție de natura fazei disperse, cu un strat de solvent legat mai mult sau mai puțin puternic. Acest strat solvatat (în cazul apei : strat hidratat) nu se eliberează nici la unirea unor particule între ele, avînd loc astfel și includerea unei părți din solvent. La migrarea particulelor hidrofile într-un cîmp electric, particula propriu-zisă și stratul solvatat migrează împreună ca o unitate stabilă.

În afara unor excepții, puține la număr, coloizii liofili au o comportare reversibilă, în timp ce coloizii liofobi se comportă ireversibil. Prin reversibilitatea unui coloid se înțelege aptitudinea de a reveni la starea coloidal dispersă, după un proces de coagulare. Coagularea se produce prin alipirea particulelor în urma ciocnirii lor, formîndu-se agregate tot mai mari, cu suprafață specifică mai mică și energie superficială mai scăzută. Revenirea la starea de sistem coloidal (sol) poate avea loc prin tratare cu mediul de dispersie în stare pură sau prin adăugarea unor cantități mici de electroliți. Cele din urmă încarcă particulele cu sarcini egale (prin adsorbție) și astfel ele se vor respinge din nou reciproc. Feno-

menul de revenire din starea coagulată (gel) la starea coloidal dispersă (sol) sub acțiunea unui adaos este denumit peptizare, iar substanțele care provoacă efectul: peptizator. De exemplu gelul de silice poate fi peptizat cu un adaos de alcalii:

$$\text{Sol} \underset{\text{Peptizare}}{\overset{\text{Coagulare}}{\rightleftharpoons}} \text{Gel}$$

Mecanismul peptizării este bazat în esență pe factori electrici, adică pe formarea stratului dublu electric la suprafața particulelor.

Revenirea din starea coagulată la starea de sol, numai prin efectul agitării mecanice, se numește tixotropie.

Sarcina electrică a particulelor coloidale poate să provină din mai multe cauze. Chiar prin contactul cu mediul de dispersie se produce pe particula coloidală o sarcină, denumită „electricitate de contact", pe care o putem privi ca asemănătoare cu electrizarea prin frecare a solidelor. Conform cu regula lui Coehn, mediul avînd constanta dielectrică mai ridicată se va încărca pozitiv. Deoarece apa posedă o constantă dielectrică relativ ridicată ($\varepsilon = 81$), majoritatea solidelor dispersate în apă vor avea sarcini negative. Acesta este cazul particulelor coloidale de silice, minerale argiloase, de Au, Ag, Pt, S, As_2O_3, Sb_2O_3, SnO_2 și V_2O_5, precum și de porțelan, sticlă și cuarț.

Particulele de oxizi și hidroxizi metalici, de ex. $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, TiO_2, ZrO_2, se încarcă de regulă cu sarcini pozitive.

Pe de altă parte, sarcina particulelor coloidale poate fi bazată pe adsorbția ionilor. Dacă se adsorb preferențial cationi, rezultă o sarcină pozitivă a particulelor (coloizi pozitivi); la adsorbția preferențială a anionilor, rezultă sarcini corespunzător negative (coloizi negativi). În principal se adsorb ionii care formează cu particulele coloidale compuși greu solubili, însă procesul de adsorbție este determinat și de concentrația ionilor prezenți. De exemplu, dacă o specie de ioni este prezentă în exces, ea va fi și cea preferențial adsorbită.

De mărimea sarcinii particulelor depinde în măsură însemnată stabilitatea unui sol. Astfel, de exemplu, chiar un adaos mic de alcalii poate stabiliza un sol de SiO_2, care în mod obișnuit este încărcat slab negativ. Pe de altă parte, prin neutralizarea sarcinii particulelor, realizată tot prin adăugarea unui electrolit, se poate provoca coagularea particulelor prin aglutinarea (agregarea) lor.

La punctul izoelectric, adică în momentul în care între particule și mediul de dispersie nu există diferență de potențial, sarcina electrică a particulelor fiind practic anulată, solul are stabilitatea cea mai scăzută.

Concentrația de electrolit suficientă pentru o coagulare se numește concentrație (sau prag) de coagulare. Valoarea ei este maximă — în cazul coloizilor negativi — pentru cationi monovalenți și scade o dată cu creșterea valenței cationilor.

În privința efectului coagulant se remarcă faptul că hidrosolii pozitivi sînt precipitați în primul rînd de anionii acizilor, în timp ce hidrosolii negativi sînt neutralizați și coagulați de ionii metalici și de hidroniu.

Coagularea poate să se producă și la amestecarea a doi coloizi de sarcină opusă. În acest caz, cele două soluri se neutralizează reciproc, coagulînd împreună și astfel ia naștere un gel mixt. În general nu rezultă compuși chimici determinați.

În unele cazuri se reuşeşte, prin adăugarea unui exces de electrolit să se depăşească rapid punctul izoelectric şi să se imprime solului sarcina opusă, prin care se conferă din nou stabilitate coloidului. Pe această cale se poate, de exemplu, transforma un sol hidrofil într-unul cu caracter hidrofob.

Un efect de stabilizare este datorat şi stratului de solvatare (hidratare). Lucrul acesta se observă prin aceea că particule solvatate respectiv hidratate, reacţionează cu întîrziere la acţiunea unui adaos de electrolit, respectiv necesită un prag de concentraţie mai înalt a electrolitului pentru declanşarea coagulării.

La caracterizarea proprietăţilor şi a comportării coloizilor se ia în considerare şi zona din jurul particulelor solvatate, formată dintr-un strat difuz de ioni de semn contrar coloidului. Ansamblul format de „nucleul" solid, stratul solvatat fix şi atmosfera ionică difuză este denumit micelă.

O mărime importantă, mult folosită la descrierea cantitativă a micelelor este potenţialul electrocinetic. Prin acesta se înţelege diferenţa de potenţial care apare la migrarea particulelor coloidale în mediul de dispersie. Sediul acestui potenţial este limita dintre stratul fix solvatat şi stratul ionic difuz. Valoarea potenţialului putîndu-se stabili pe cale experimentală, ne permite să fixăm aproximativ grosimea stratului difuz aderent.

În cazul unor particule sferice, potenţialul electrocinetic poate fi determinat prin intermediul vitezei de migrare electroforetică a particulelor sub acţiunea unui cîmp electric. În regim staţionar, forţa electrică este egalată de forţa de frecare a particulei care migrează. Forţa electrică, F_E, este dată de relaţia :

$$F_E = E \cdot \Delta Q$$

unde E este intensitatea cîmpului electric şi ΔQ sarcina electrică efectivă la migrarea micelei. Considerînd micela drept un condensator sferic, potenţialul electrocinetic ζ este dat de relaţia :

$$\zeta = \frac{\Delta Q}{\varepsilon \cdot r}$$

unde ε este constanta dielectrică a lichidului şi r raza micelei în migrare. Înlocuind în expresia lui F_E şi egalînd cu forţa de frecare,

$$F_f = 6\pi\eta \cdot r \cdot v$$

rezultă :

$$E \cdot \varepsilon \cdot r \cdot \zeta = 6\pi\eta r v$$

şi

$$\zeta = \frac{6\pi\eta \cdot v}{\varepsilon \cdot E};$$

unde η este viscozitatea lichidului şi v—viteza de migrare a particulelor.

Prin măsurarea potenţialului electrocinetic, care ia valori între 16 şi 100 mV, se obţin indicaţii privind constituţia stratului de ioni fixaţi în jurul particulelor coloidale.

Sarcina electrică a coloizilor stă la baza unor procese de electroforeză (deplasarea fazei disperse sub acțiunea unui cîmp electric) sau de electroosmoză (deplasarea mediului de dispersie în cîmp electric). Astfel, de exemplu, se efectuează purificarea electroforetică a caolinului, cînd particule negative de caolin se depun pe un anod sub formă de tambur cilindric și impuritățile, în special oxidul coloidal de fier (încărcat pozitiv), se depun pe catod.

Adsorbția gazelor de către coloizi (în stare de gel uscat) ascultă de legea generală, dedusă de Freundlich pe cale empirică pentru solidele superficial active :

$$x = kp^n$$

unde x este volumul adsorbit pe 1 g de solid, p — presiunea de echilibru, k, n constante ($n = 0{,}1 - 0{,}5$). Expresia este cunoscută sub denumirea de izoterma de adsorbție a lui Freundlich.

În formă logaritmată

$$\log x = \log k + n \log p$$

valabilitatea ecuației poate fi ușor verificată și se obțin valorile pentru k și n. Ecuația lui Freundlich este deosebit de adecvată în cazul unor straturi moleculare multiple adsorbite.

În situația în care se adsoarbe cel mult un singur strat monomolecular, corelația dintre cantitatea adsorbită și presiunea gazului este dată de expresia lui Langmuir (izoterma de adsorbție a lui Langmuir) :

$$V = \frac{V_m \cdot b \cdot p}{1 + b \cdot p}$$

unde V este volumul de gaz adsorbit pe 1 g adsorbant, V_m volumul stratului monomolecular pentru întreaga suprafață specifică și b o constantă. Izoterma lui Langmuir este strict valabilă numai la presiuni mici. O valabilitate într-un domeniu mai mare are ecuația BET și relația lui Hüttig (vezi cap. IV.3.4.2).

La adsorbția din soluții, relația lui Freundlich devine :

$$x' = k' \cdot C_A^{n'}$$

unde x' este cantitatea de substanță adsorbită pe 1 g de adsorbant, C_A concentrația substanței care se adsoarbe, k' și n' fiind constante. Ecuația Langmuir, în această situație, ia forma :

$$m = \frac{m_s \cdot b' \cdot C_A}{1 + b' \cdot C_A}$$

unde m este cantitatea de substanță adsorbită și m_s cantitatea limită pentru formarea stratului monomolecular.

În domeniul concentrațiilor mici, cantitatea adsorbită va fi aproximativ proporțională cu concentrația, în timp ce la concentrații mari, m tinde asimptotic spre m_s.

Cu privire la puterea de adsorbție a ionilor, se indică o serie în care fiecare ion este adsorbit mai puternic decît cel precedent, după cum urmează :

$$Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+},$$

$$Ba^{2+}, \ldots H_3O^+, SO_4^{2-}, Cl^-, Br^-, I^-, CNS^-, \ldots HO^-$$

Se remarcă adsorbția puternică a ionilor H_3O^+ și HO^-.

Gelurile de silice se acoperă la aer întotdeauna cu un strat monomolecular de grupări OH (apă legată). Experimental se poate demonstra existența grupărilor OH prin reacția cu diboranul. Comportarea la încălzire a unui gel de silice care a adsorbit umiditate este următoarea :

— pînă la 115°C se elimină prin uscare la greutate constantă apa adsorbită fizic ;

— între 115 și 600°C (mai intens la 380°C) se elimină stratul monomolecular de grupări OH, fără micșorarea suprafeței specifice ;

— deasupra temperaturii de 600°C eliminarea apei este însoțită de micșorarea suprafeței specifice prin începerea procesului de sinterizare.

IV.3.5.4. Geluri

După cum s-a menționat în cap. IV.3.1.3, gelurile fac parte din categoria sistemelor disperse coerente, unitea între ele a elementelor constitutive putînd avea loc prin legături fizice sau chimice. Datorită dezvoltării unei structuri spațiale, în cazul gelurilor, apar proprietăți mecanice intermediare între cele proprii fluidelor și cele ale solidelor.

Geluri structurate formează, de regulă, coloizii ale căror particule au o asimetrie pronunțată, ca de exemplu coloizii macromoleculari, dar și coloizii micelari precum și coloizii liofobi cu particule anizometrice. În cazul coloizilor liofobi, unde particulele disperse prezintă o suprafață de delimitare bine definită, structurarea gelului se explică prin faptul că forțele moleculare ale unor astfel de particule anizometrice nu sînt distribuite uniform, ci sînt mai concentrate la extremitățile particulei. Aceste extremități se vor comporta ca zone active ale suprafeței. În aceste extremități, pelicula de adsorbție și de solvatare, care ecranează în general forțele moleculare, se subțiază și astfel devine posibilă angrenarea particulelor în vîrfuri, colțuri sau muchii. În cazul coloizilor macromoleculari, formarea gelurilor are loc prin legături intermoleculare datorate grupelor mai active de la extremitățile macromoleculelor. Prin angrenarea particulelor în geluri ia naștere o rețea structurală neregulată de unități înlănțuite, în ochiurile căreia rămîne lichid dispersant și particule coloidale izolate sau agregate mici. Scheletul tridimensional al sistemului este echivalent cu un fascicul de capilare de formă sinuoasă, ochiurile rețelei fiind identice cu secțiunile porilor.

Gelurile umede — conținînd cantități mari de lichid în pori — se numesc liogeluri ; cele uscate sînt aerogeluri (xerogeluri) și în acest caz capilarele sistemului sînt umplute cu gaz. Un fenomen caracteristic liogelurilor este tixotropia : sub influența acțiunilor mecanice (scuturare, amestecare) ele se înmoaie — fluidizează ; lăsate apoi în repaus își recapătă consistența inițială. Fluidizarea este o curgere plastică, însă după supri-

marea mecanică a legăturilor ce înlănțuiau particulele în rețea ele pot veni din nou în contact, în mișcarea termică, și vechea structură se reface prin autogelificare.

În unele cazuri autogelificarea nu are loc — după îndepărtarea solicitării exterioare — și procesul se numește tixolabilitate. Tixolabile sînt sistemele cu mediu de dispersie foarte vîscos, care împiedică apropierea particulelor sau cele în care tensiunea exterioară determină contopirea particulelor într-un agregat unic, compact.

Alteori se constată că la solicitare mecanică sistemul nu fluidizează, ci dimpotrivă viscozitatea lui crește. Aceasta s-ar explica prin faptul că deformațiile apărute în urma tensiunii exterioare cauzează rearanjarea (împachetarea) particulelor, într-o rețea mai consistentă, cu viscozitate — elasticitate ridicată. Este cazul proceselor de reopexie și dilatanță; ultimul dintre ele decurge cu mărirea simultană a volumului, determinată de aceeași reorganizare a structurii.

În geluri uscate are loc procesul de adsorbție și condensare capilară. Condensarea capilară este continuată — în prezența unor cantități mari de condensat — de fenomenul de îmbibare: lichidul pătrunde în interstițiile rețelelor geliforme provocînd mărirea volumului total al gelului. Îmbibarea este parțială, dacă legăturile prin care s-au angrenat particulele (sau macromoleculele) sînt puternice; cînd acestea sînt slabe se pot rupe și îmbibarea este totală ducînd final la desprinderea completă a particulelor coloide din rețea — respectiv la peptizarea gelului.

La fel ca solurile, gelurile suferă fenomene de îmbătrînire, legate de modificări structurale și recristalizări colective a particulelor, la care se adaugă și o modificare a structurii spațiale, adică a modului de dispunere a particulelor. Deseori această îmbătrînire poate fi urmărită macroscopic, întrucît se manifestă printr-o contracție continuă în timp a volumului gelului, care separă lichidul intermicelar. Fenomenul se numește sinereză. Experimental poate fi observat ușor pe un gel de silice depus prin acidulare dintr-o soluție de sticlă solubilă: lăsat în repaus cîteva zile sau săptămîni, gelul se contractă puternic, eliminînd apă. După Liepatov și Bungenberg de Jong, sinereza nu implică doar o simplă deshidratare, ci este rezultatul acțiunii forțelor de atracție dintre particule. Se poate admite că forțele de atracție condiționate de prezența unor electroliți în gelurile coagulate cresc o dată cu trecerea timpului, atrăgînd după sine o așezare tot mai compactă a particulelor și o eliminare de lichid. Fenomenul poate fi grăbit cu ajutorul acelorași factori care favorizează coagularea.

În majoritatea cazurilor fenomenul de sinereză este nedorit și trebuie împiedicat (de exemplu la prelucrarea amidonului și a celulozei). În unele cazuri însă, fenomenul este dorit, ca de exemplu la fabricarea brînzeturilor, a săpunurilor.

Alte proprietăți ale gelurilor se datoresc caracterului lor fluid, imprimat de prezența lichidului ce scaldă scheletul de structură spațială. Cu cît un gel este mai compact, cu atît mai mult diferă conductibilitatea electrică de cea a solventului pur, elementele de structură împiedicînd într-o măsură mare circulația ionilor. Totodată are loc adsorbția ionilor pe elementele de structură, ceea ce frînează migrarea lor. Difuzia cristaloizilor prin geluri diluate nu diferă aproape de loc de difuzia lor liberă. Viteza de difuzie este redusă sensibil doar cînd are loc adsorbția substanțelor care difuzează pe scheletul solid. De asemeni difuzia este frînată pe măsura creșterii compactității gelurilor.

Proprietatea gelurilor de a putea servi ca medii a găsit aplicaţii interesante. Spre exemplu, în geluri se poate studia mai bine difuzia decît în solvenţi puri, se determină mai uşor coeficientul de difuzie şi alte mărimi, deoarece existenţa elementelor structurale în aceste sisteme împiedică apariţia fenomenelor de convecţie, care perturbă difuzia în solvenţi puri. În geluri, ca medii, pot avea loc şi unele reacţii între substanţele care difuzează, dînd naştere la fenomene diverse ca de exemplu apariţia inelelor lui Liesegang.

Gelurile sînt foarte frecvente în natură, tehnologie şi alimentaţie. Astfel multe roci au luat naştere prin gelificare, din suspensiile existente în apele naturale: liogelurile iniţiale se deshidratează cu timpul, luînd naştere xerogeluri (de exemplu opalurile). Numeroase ţesuturi animale şi vegetale sînt liogeluri (macromoleculare). Pielea, fibrele textile etc. sînt sisteme geliforme şi în tehnologia lor intervin procese de îmbibare (de exemplu mercerizare) sau de sinereză. Săpunurile solide sînt geluri formate prin angrenarea în reţea a micelelor. Gelurile obţinute din soluţie de acid silicic (silicagelurile) sînt larg folosite în calitate de adsorbanţi şi catalizatori. În industria alimentară se prepară geluri de derivate ale laptelui (brînzeturi, iaurturi), geluri zaharoase etc.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITARĂ

V. FORMAREA FAZELOR SOLIDE

Corpurile solide se formează din substanţe aflate sub forma altor stări de agregare prin modificarea temperaturii şi presiunii. Toate aceste procese de transformare dintr-o stare cu o dispersie avansată (de ordin molecular) într-o stare solidă (condensată) au loc cu degajarea unei cantităţi de energie, ceea ce conferă sistemului o stabilitate mai mare în noile condiţii create. Indiferent de mecanismul prin care se realizează procesul de transformare, simplu — transformare de fază (apă → gheaţă) sau complex — reacţie chimică între componenţi şi separare ($Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow \rightarrow BaSO_4\downarrow$), formarea fazelor solide poate fi reprezentată întotdeauna, cel puţin formal, prin formarea unor agregate de particule (molecule, asociaţii ionice etc.) în fază de dispersie moleculară care apoi realizează condensarea în solid. Ca atare procesele de formare a fazelor solide pot fi rezumate în:

— condensare din fază gazoasă
— solidificarea topiturilor
— separare din soluţie.

Echilibrul de faze pentru o substanţă pură este dat de ecuaţia Clausius-Clapeyron care în forma generală are expresia:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V}$$

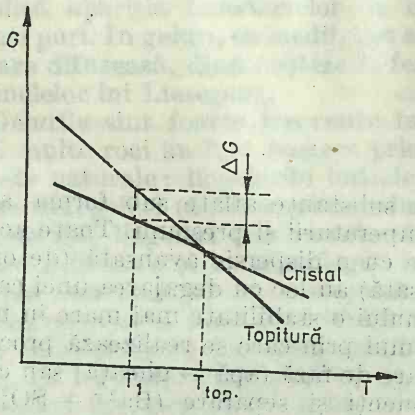
în care: ΔH reprezintă variaţia entalpiei egală cu căldura latentă de transformare, ΔV — variaţia volumului specific al sistemului prin realizarea transformării iar P şi T — presiunea şi temperatura.

Din relaţie rezultă că formarea fazelor solide poate avea loc într-un anumit domeniu de temperatură şi presiune, constanţa punctului de topire impunînd o valoare constantă a presiunii.

Variaţia de entalpie este întotdeauna pozitivă. La formarea fazelor solide, cu rare excepţii (cel mai cunoscut caz: apa — gheaţă), variaţia volumului specific este şi ea pozitivă şi ca atare creşterea presiunii duce, în general, la deplasarea punctelor de transformare spre temperaturi mai înalte.

Pentru solidificarea lichidelor variaţia volumului specific (sau molar) este relativ mică şi astfel variaţiile temperaturilor de topire pot fi considerate neglijabile în domenii mai restrînse ale presiunii. În cazul cînd variaţia de volum este însă foarte importantă, ca de exemplu la solidificarea heliului, existenţa respectiv formarea solidului este condiţionată de valori ridicate ale presiunii. Astfel pentru heliu, volumul molar al fazei

solide (obținut prin extrapolare pentru 0 K) este 9 cm^3/mol pe cînd pentru heliu lichid 36,8 cm^3/mol. Această diferență mare își are explicația în vibrația pronunțată a atomilor de heliu chiar la 0 K cînd aceasta reprezintă 30—40 % [11] din valoarea distanței a două particule învecinate.



V.1. Variația entalpiei libere cu temperatura pentru un cristal și topitura sa.

Comportarea specifică a heliului, datorită valorii importante a energiei de zero absolut, reprezintă astfel o ilustrare deosebit de sugestivă a modelului propus de Lindemann (vezi cap. VIII.1) pentru mecanismul topirii. Efectiv pentru solidificarea heliului este necesară o presiune de 29 atmosfere, cînd punctul de topire „crește" la 1,73 K [18].

Formarea fazei solide presupunînd o ordonare a particulelor constituente este de așteptat ca faza lichidă chiar în apropierea punctului de topire să prezinte un grad de ordonare diferit. Entalpia liberă pentru o fază mai ordonată scade mai încet cu temperatura decît a altei faze mai puțin ordonate. Ca atare, reprezentînd grafic $G = f(T)$ pentru cele două faze se obține un punct de intersecție — temperatura de topire — deasupra căreia este mai stabilă faza lichidă iar la temperaturi mai mici faza solidă (fig. V.1).

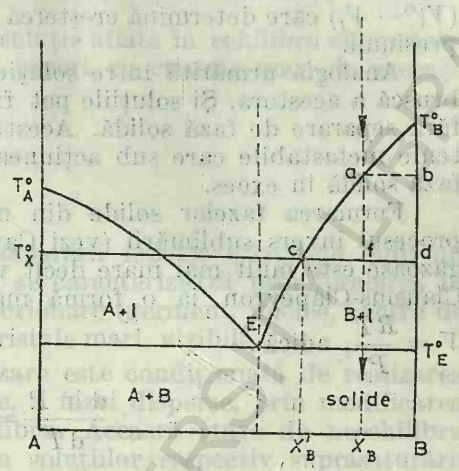
Aceste considerații de echilibru nu țin cont de timpul necesar pentru creșterea gradului de ordonare a structurii. Cum acest proces are o viteză finită rezultă că la o viteză mare de răcire se poate conserva structura lichidului din apropierea punctului de topire. Acest fenomen se manifestă într-o stabilitate oarecare a fazei lichide sub temperatura de topire obținîndu-se lichidele subrăcite.

Dacă în urma răcirii bruște scade și mobilitatea particulelor, lichidul se va putea rigidiza păstrînd structura cu grad de ordonare scăzut, ducînd la formarea solidelor vitroase (vezi Capitolul III).

Este de remarcat însă că din punctul de vedere al subrăcirii, procesele de topire și de solidificare nu sînt simetrice, adică solidele nu pot fi supraîncălzite peste temperatura de topire. Chiar dacă în unele cazuri de încălzire rapidă se constată o creștere mică a temperaturii, topirea a început la temperatura caracteristică sistemului la presiunea dată.

Între solidificarea unei topituri și separarea solidului din soluție există foarte multe analogii. Soluția reprezintă un sistem de doi componenți iar precipitarea poate fi considerată ca solidificarea unuia din componenți, ceea ce duce concomitent la variația concentrației.

Astfel starea unei soluții este descrisă de minimum trei parametri: temperatura, presiunea și concentrația. La presiune constantă diagrama pentru cel mai simplu caz (dizolvare fără alte interacțiuni) are forma din fig. V.2.



V.2. Diagrama de echilibru solid-lichid pentru un sistem cu eutectic simplu.

Diagrama pune în evidență 3 cazuri pentru care temperatura în cursul topirii (solidificării) este constantă: componenții sistemului și compoziția eutectică a lor.

Curbele lichidus ($T^0_A - E - T^0_B$) ale diagramei arată dependența între concentrația sistemului și temperatura de separare a unuia din componenți. Ecuația acestor curbe este:

$$\ln X_A = -\frac{\Delta H_A}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_A}\right)$$

în care: X_A, ΔH_A și T_A reprezintă concentrația, entalpia de topire și temperatura de topire a componentului A.

Se observă că temperatura de separare (T) scade pînă la concentrația eutectică odată cu concentrația componentului în sistem.

În cazul dizolvării, cînd solventul este B, curba T_{A-E} reprezintă concentrația soluțiilor în echilibru cu faza solidă adică curba soluțiilor saturate. Domeniul deasupra curbei corespunde unei singure faze lichide (soluție nesaturată) iar în zona delimitată de această curbă și izoterma T_e coexistă o soluție saturată și faza solidă (de exemplu pentru X_B la T_x coexistă soluția cu concentrația X'_B și B).

Pentru soluții de compoziție constantă influența presiunii asupra punctului de solidificare este redată de ecuația lui Clausius-Clapeyron ca și pentru componentul pur (ecuația este riguros valabilă pentru soluții diluate). Variația solubilității cu presiunea la temperatura de solidificare constantă se exprimă prin relația:

$$\frac{\mathrm{d} \ln X_A}{\mathrm{d}P} = \frac{V_i^{(s)} - V_i}{RT}$$

în care: $V_i^{(s)}$ și V_i reprezintă volumul molar al solidului pur și volumul parțial molar în soluția saturată.

Se observă că analog cu influența mică asupra temperaturii de topire și solubilitatea este puțin influențată de variații mici ale presiunii. Presiuni mari pot induce însă efecte de solubilizare importante. În aprecierea efectului presiunii trebuie ținut însă cont de semnul variației de volum $(V_i^{(s)} - V_i)$ care determină creșterea sau micșorarea solubilității la mărirea presiunii.

Analogia urmărită între soluție și topitură se observă și la răcirea bruscă a acestora. Și soluțiile pot fi răcite sub temperatura de echilibru, fără separare de fază solidă. Aceste soluții suprasaturate reprezintă sisteme metastabile care sub acțiunea unor factori externi separă spontan faza solidă în exces.

Formarea fazelor solide din mediu gazos, condensare, reprezintă procesul invers sublimării (vezi Capitolul VIII). Întrucît volumul fazei gazoase este mult mai mare decît volumul molar în fază solidă, ecuația Clausius-Clapeyron ia o formă mai simplă prin înlocuirea volumului $V = \frac{RT}{P}$, adică :

$$\frac{d \ln P}{dT} = - \frac{\Delta H}{RT^2}$$

în care ΔH reprezintă entalpia de sublimare.

Din relație rezultă o influență mult mai mare a presiunii asupra echilibrului solid-gaz decît pentru transformările lichid-solid.

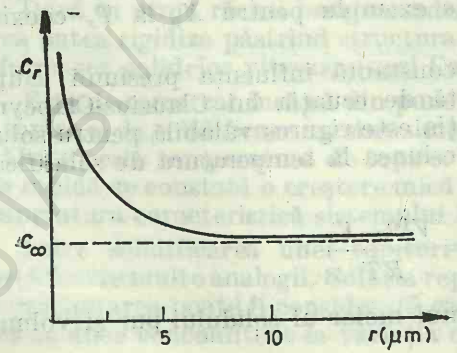
Din punct de vedere calitativ fenomenul separării din faza gazoasă prezintă analogii cu separarea din fază lichidă în sensul că vaporii pot să fie în mare măsură suprasaturați fără să înceapă condensarea.

O particularitate importantă și din punct de vedere practic a echilibrelor cristal — fază dispersă (lichid, gaz) este dependența stabilității fazei solide de gradul ei de dispersie.

Sublimarea este determinată în esență de presiunea de vapori. Această presiune depinde la rîndul ei și de defectele superficiale ale fazei solide a căror influență este cu atît mai mare cu cît concentrația defectelor este mai mare. Pentru un cristal mic concentrația defectelor superficiale devine importantă și astfel acestea sînt instabile în raport cu cele mai mari.

În mod analog solubilitatea fazelor cristaline depinde și ea de la un anumit grad de dispersie critic al materialului de mărimea cristalelor. Această dependență este redată de relația (vezi și fig. V.3) [10] :

$$C_r = C_0 \, [\exp(k/T \cdot r)]$$



V.3. Variația solubilității cu dimensiunea particulelor.

în care : C_r și C_0 sînt concentrația de saturație a soluțiilor în echilibru cu cristale de rază r respectiv cu cristale mai mari decît dimensiunea critică (de obicei 10 μm); k — o constantă care depinde de natura și forma cristalelor.

Este interesant de remarcat că o soluție aflată în echilibru cu cristale mici poate fi astfel suprasaturată în raport cu cristale mari de aceeași specie.

V.1. Cristalizarea

Studiile experimentale asupra separării fazelor cristaline dintr-un mediu dispers au arătat că procesul se caracterizează prin formarea în prima etapă a unor cristale mici, embrionare (germeni, nuclee, centre de cristalizare) care apoi se dezvoltă în cristale mari, vizibile.

Formarea germenilor de cristalizare este condiționată de realizarea unei stări de neechilibru, metastabile, a fazei disperse, prin modificarea parametrilor termodinamici de echilibru. Această stare de neechilibru corespunde subrăcirii topiturilor și a soluțiilor respectiv suprasaturării fazei de vapori (și a soluțiilor). Suprasaturarea soluțiilor poate fi realizată prin variația temperaturii (subrăcire) dar și izoterm prin eliminarea solventului (evaporare, extracția sau legarea solventului). Gradul de neechilibru al unui sistem metastabil se exprimă în cazul topiturilor prin mărimea subrăcirii $\Delta T = T_{top.} - T$, în cazul soluțiilor prin mărimea suprasaturării $\Delta C = C - C_{sat.}$, iar în cazul fazelor gazoase (vapori) prin $\Delta P = P - P_{sat.}$. În aceste expresii $T_{top.}$, $C_{sat.}$ și $P_{sat.}$ se referă la mărimile termodinamice de echilibru, iar T, C și P reprezintă valorile efective ale parametrilor sistemului. Pentru compararea a două sisteme se folosesc mărimi relative de forma : $\frac{C - C_{sat.}}{C_{sat.}}$ sau $C/C_{sat.}$.

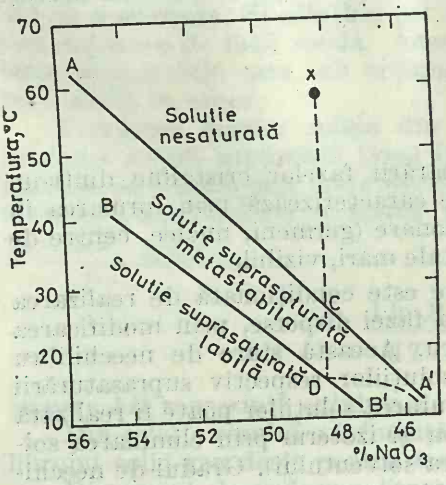
Analogia discutată anterior permite o descriere a mecanismului procesului de cristalizare pe oricare din sistemele eterogene de echilibru, care pot sta la baza formării solidelor. Datorită relativei generalități a cristalizării din soluții acest proces va fi dezvoltat în continuare.

Răcind o soluție nesaturată pînă la temperatura de saturație (punctul C din fig. V.4) [3], procesul de cristalizare nu are încă loc. Formarea spontană a germenilor de cristalizare este condiționată de o răcire mai avansată (punctul D). Domeniul între „curba de saturație" ($A - A'$) și „curba de suprasaturație limită" ($B - B'$) reprezintă regiunea de existență a soluțiilor suprasaturate numit domeniu metastabil sau Ostwald-Miers.

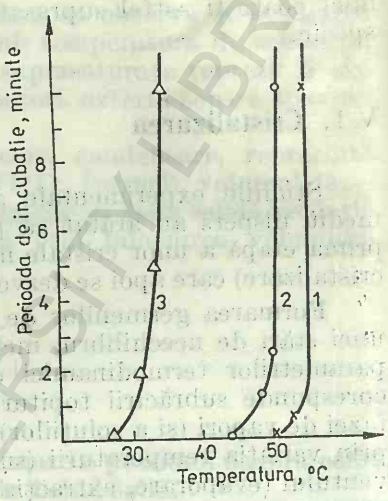
Existența unui domeniu metastabil definit nu este acceptată unanim. Argumentul principal în favoarea contestării lui este dat de comportarea în timp a tuturor soluțiilor suprasaturate. Spre deosebire de cele din domeniul labil care cristalizează spontan, soluțiile cu concentrații din domeniul metastabil se pot păstra un anumit timp fără formarea germenilor cristalini. Perioada de stabilitate denumită și de inducție poate varia de la zecimi de secunde pînă la cîteva luni. Ea depinde de o serie de factori

cum sînt natura substanței dizolvate și a dizolvantului, mărimea suprasaturației, prezența în sistem a unor impurități solubile și insolubile, acțiuni mecanice asupra sistemului etc.

În fig. V.5 este redată variația timpului de incubație pentru soluții de KBr [10].



V.4. Condițiile de cristalizare a] unei soluții de $NaNO_3$ în funcție de presiune și temperatură.



V.5. Dependența timpului de incubație de subrăcire pentru soluții de KBr saturate la temperaturi diferite. 1—76,5°C; 2— 70°C; 3— 53,2°C

Sub acest raport, între cele două domenii situate sub curba de saturare ($A - A'$ din fig. V.4) diferența constă în probabilitatea cristalizării spontane. Ea este practic nulă pentru domeniul metastabil și foarte mare pentru domeniul labil.

Formarea germenilor din faza omogenă ca urmare a suprasaturării sistemului reprezintă nucleația omogenă. Cristalizarea mai poate fi însă indusă prin nucleație eterogenă, adică prin introducerea în sistemul dispers a unor mici cristale (de însămînțare).

În cazul soluțiilor labile, de regulă orice impuritate insolubilă poate declanșa cristalizarea spontană. Este cunoscut astfel efectul de favorizare a cristalizării prin frecarea pereților paharului, în care se află soluția, cu o baghetă de sticlă.

Introducerea unui cristal al substanței dizolvate într-o soluție din domeniul metastabil nu duce, de regulă, la nucleația spontană. Procesul de cristalizare însă are loc prin creșterea cristalului de însămînțare introdus. Acest fenomen constituie baza experimentală pentru procedeele tehnologice de creștere a monocristalelor.

Perioada de inducție poate fi considerată ca durata unei cristalizări latente în care are loc formarea germenilor, al căror număr devine constant la sfîrșitul perioadei.

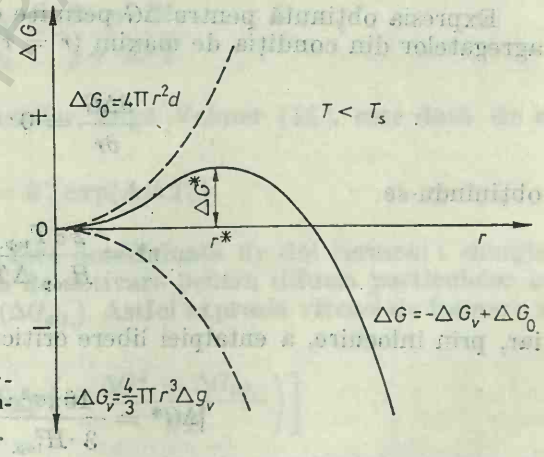
Formarea germenilor în soluția suprasaturată reprezintă un proces deosebit de complex, care spre deosebire de transformarea de fază, care este discontinuă, se realizează într-un interval al parametrilor termodinamici și într-o perioadă variabilă de timp.

Aceste particularități își găsesc o explicație logică dacă se admite ipoteza conform căreia soluțiile suprasaturate reprezintă sisteme eterogene care conțin substanța într-o stare intermediară între cea de dispersie moleculară și coloidală [11]. În favoarea acestei ipoteze pledează rezultatele unor determinări nefelometrice efectuate asupra unor soluții suprasaturate [11]. Ele arată că soluțiile suprasaturate din momentul formării lor difuzează lumina cu o intensitate care crește în decursul perioadei de inducție. La sfîrșitul acestei perioade intensitatea luminii difuze trece printr-un maxim și scade apoi pe măsura separării cristalelor. Se poate considera deci că, prin suprasaturare, în soluții se formează agregate de particule cu o structură proprie care se află într-un echilibru cinetic cu soluția. Cu mărirea suprasaturației gradul de asociere al particulelor crește și se formează „subnuclee" cu o durată de existență redusă în sensul că ele se pot distruge sub acțiunea agitației termice și reface în altă parte a soluției. În timp aceste subnuclee cresc pînă la o anumită limită formînd „centre de cristalizare".

V.1.1. Termodinamica procesului de nucleație

Din punct de vedere termodinamic formarea germenilor de cristalizare prin nucleație omogenă este posibilă datorită micșorării entalpiei libere prin degajarea energiei de nucleație. O imagine intuitivă asupra acestei energii se obține din bilanțul energetic al procesului de formare a unui agregat (germen) constituit din „n" particule în funcție de dimensiunea agregatului (raza) sau de „n". Acest bilanț se concretizează printr-o curbă cu un maxim ce reprezintă energia de nucleație.

Agregatele care au o rază mai mică decît dimensiunea „critică" (r^*) corespunzătoare energiei de nucleație reprezintă subnucleele care vor regresa în cursul procesului, pînă la redizolvare. Numai nucleele care au atins mărimea critică vor crește spontan la cristale vizibile.



V.6. Variația entalpiei libere de formare a germenilor în funcție de dimensiunea lor.

Bilanțul energetic [2] ce duce la determinarea energiei de nucleație (ΔG) reprezintă o diferență a două valori energetice. Primul termen (ΔG_s) redă lucrul mecanic necesar învingerii tensiunii superficiale la formarea nucleului și este deci proporțional cu suprafața nou formată. Al doilea

termen (ΔG_v) reprezintă energia cîştigată datorită energiei interne mai reduse a stării cristaline decît a fazelor dezordonate (vapori, topitură, soluţie) care este astfel proporţională cu volumul germenului format:

$$\Delta G = -\Delta G_v + \Delta G_s$$

Notînd dimensiunea particulei prin r, volumul va fi proporţional cu r^3 iar suprafaţa cu r^2. Astfel:

$$\Delta G = -k_1 \cdot r^3 \cdot \Delta g_v + k_2 \cdot r^2 \cdot \Delta g_s$$

în care: k_1 şi k_2 sînt factori geometrici de proporţionalitate iar Δg_v şi Δg_s reprezintă diferenţa entalpiei libere a unităţii de volum (respectiv de suprafaţă) a cristalului şi fazei lichide.

Dacă agregatele au forma sferică şi notînd tensiunea superficială cu σ se obţine:

$$\Delta G = -4/3\pi r^3 \Delta g_v + 4\pi r^2 \sigma$$

Întrucît $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ respectiv entropia de topire $S_{top.} = \frac{H_{top.}}{T_{top.}}$

rezultă $\Delta g_v = \frac{H_{top.}}{T_{top.}} \cdot \Delta T$

şi ca atare

$$\Delta G = -\frac{H_{top.}}{T_{top.}} \cdot \Delta T \cdot 4/3 \cdot \pi \cdot r^3 + 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \sigma$$

În această expresie ΔT reprezintă subrăcirea sistemului la presiunea constantă.

Expresia obţinută pentru ΔG permite calcularea dimensiunii critice a agregatelor din condiţia de maxim ($r = r^*$)

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0$$

obţinîndu-se

$$r^* = \frac{2\sigma T_{top.}}{H_{top.} \Delta T}$$

iar, prin înlocuire, a entalpiei libere critice

$$|\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3 \cdot T^2_{top.}}{3 \cdot H^2_{top.} \cdot \Delta T^2}$$

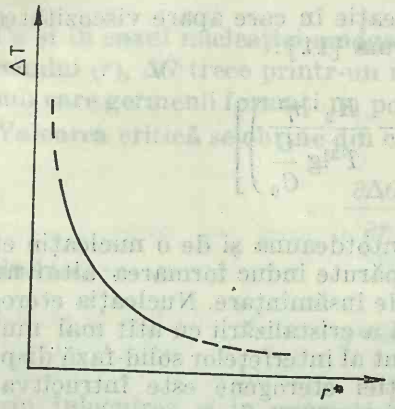
Din expresia dimensiunii critice (r^*) rezultă că aceasta este o funcţie a gradului de subrăcire. Cu cît subrăcirea este mai mare cu atît agregatele capabile pentru o creştere spontană pot fi mai mici (fig. V.7.).

În mod analog, se pot obține relații ale dependenței dimensiunii critice de gradul de suprasaturație a sistemului.

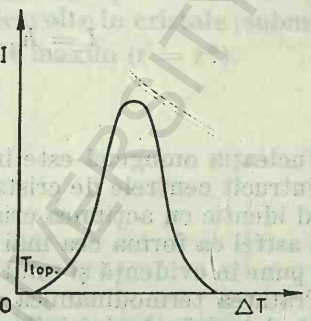
Pentru cazul soluțiilor o asemenea dependență a fost sugerată deja în fig. V.3. Ecuația acestei dependențe este dată de relația Gibbs-Thomson [11]

$$\ln \frac{C_r}{C_0} = \frac{2 \cdot \sigma \cdot M}{\rho \cdot r \cdot R \cdot T}$$

în care ρ reprezintă densitatea, M — greutatea moleculară, C_0 și C_r — concentrația soluției saturate respectiv suprasaturate.



V.7. Relația între gradul de subrăcire (ΔT) și dimensiunea critică a germenilor (r).



V.8. Dependența vitezei de formare a germenilor (I) de gradul de subrăcire (ΔT).

Expresia este identică și pentru formarea nucleelor prin condensare din vapori exprimîndu-se doar gradul de suprasaturare prin raportul presiunilor de vapori, adică:

$$\ln \frac{p_r}{p_0} = \frac{2 \cdot \sigma \cdot M}{\rho \cdot r \cdot R \cdot T}$$

Viteza de formare a germenilor, după Volmer [11], este dată de o relație de forma:

$$I = k' [\exp(A/kT)]$$

în care energia de activare A este determinată de doi termeni: energia de nucleație ($-\Delta G^*$) și energia de activare pentru difuzia particulelor la locul de formare a germenului ($\Delta G_{dif.}$). Astfel expresia vitezei de formare a germenilor are forma:

$$I = k' \left[\exp \left(- \frac{\Delta G^* + \Delta G_{inf.}}{kT} \right) \right]$$

Viteza de nucleație se exprimă de regulă prin numărul de nuclee care se formează în unitate de timp în unitate de volum.

Reprezentînd grafic viteza de nucleație în funcție de gradul de suprasaturare se obține o curbă cu un maxim (fig. V.8).

După cum rezultă din figură, numărul germenilor crește proporțional cu gradul de suprasaturare al soluției și cu descreșterea temperaturii sale pînă la o valoare maximă. Depășind acest grad de subrăcire numărul germenilor descrește apoi în mod progresiv ajungînd la zero pentru solidificarea în masă a soluției.

Scăderea vitezei de formare a germenilor după atingerea maximului redă influența viscozității asupra procesului de nucleație. Cu cît viscozitatea este mai mare cu atît procesul de difuzie devine mai dificil de realizat. Cum viscozitatea scade cu creșterea temperaturii rezultă că cei doi termeni din expresia vitezei de nucleație vor duce la o curbă cu maxim în funcție de temperatură.

Una din expresiile vitezei de nucleație în care apare viscozitatea (η) în mod explicit are (pentru soluții) forma [11]:

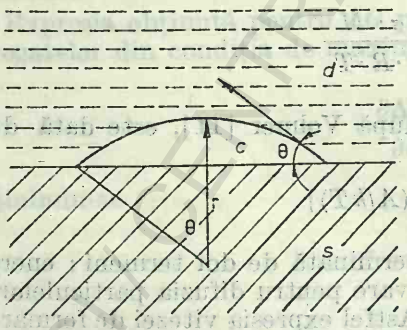
$$I = K_1 \left[\exp\left(- \frac{K_2 \cdot \eta^2}{T^3 \lg \frac{C}{C_0}} \right) \right]$$

Nucleația omogenă este însoțită întotdeauna și de o nucleație eterogenă întrucît centrele de cristalizare apărute induc formarea altor nuclee în mod identic cu acțiunea cristalelor de însămînțare. Nucleația eterogenă apare astfel ca forma cea mai generală a cristalizării cu atît mai mult cu cît ea pune în evidență și rolul important al interfețelor solid-fază dispersă.

Tratarea termodinamică a nucleației eterogene este întrucîtva mai dificilă datorită acestei influențe suplimentare.

Procesele de la interfața solid-lichid sînt influențate hotărîtor de umectarea fazei solide de cea lichidă caracterizată prin unghiul de umectare θ (vezi fig. V.9).

Nucleația eterogenă va fi cu atît mai intensă cu cît într-un sistem interacțiunea dintre particulele aflate în stare solidă și cele din fază lichidă



V.9. Unghiul de umectare (θ) la interfață.

este mai mare decît interacțiunile din faza lichidă întrucît în acest caz scăderea entalpiei libere a sistemului prin nucleație eterogenă este mai mare decît în cazul nucleației omogene.

Expresia unghiului de umectare (Young) este:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{sd} - \sigma_{sc}}{\sigma_{cd}}$$

σ_{sd}, σ_{se} și σ_{ed} reprezintă tensiunile superficiale (interfaciale) pentru interfețele solid-fază dispersă, solid-centru de cristalizare și centru de cristalizare — fază dispersă.

Entalpia liberă de formare a nucleului este determinată ca și la nucleația omogenă de doi termeni, unul ce depinde de volum și altul funcție de suprafață. Ținînd cont de volumul și suprafața nucleului, precum și de relația între tensiunile superficiale se obține [14]

$$\Delta G = \sigma_{dc}[2\pi r^2(1-\cos\theta) - \pi r^2\cos\theta(1-\cos^2\theta)] + \frac{\pi r^3}{3}(2-3\cos\theta+\cos^3\theta)\cdot\Delta g_v$$

Ca și în cazul nucleației omogene, ecuația arată că prin variația razei germenului (r), ΔG trece printr-un maxim care corespunde mărimii critice (r^*) sub care germenii formați nu pot să se dezvolte în cristale (subnuclee).

Valoarea critică se obține din condiția de maxim ($r = r^*$)

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0$$

obținîndu-se:

$$r^* = \frac{2\sigma_{dc}}{\Delta g_v}$$

iar prin înlocuirea ei în expresia entalpiei libere de formare se obține mărimea critică a acesteia

$$\Delta G^* = \frac{4\pi}{3}\cdot\frac{\sigma_{dc}^3}{(\Delta g_v)}(2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^2$$

Analiza relației pune în evidență următoarele cazuri:

a) $\theta = 0$ și $\Delta G^* = 0$

Acest caz nu are nici o semnificație fizică deoarece înălțimea minimă a nucleului este egală cu distanța internodală

b) $\theta = 180°$ și $\Delta G^* = \frac{16\pi}{3}\frac{\sigma_{dc}^3}{(\Delta g_v)^2}$

În acest caz se obține expresia ΔG^* pentru nucleație omogenă, adică în absența unei umectări nu are loc nucleația eterogenă

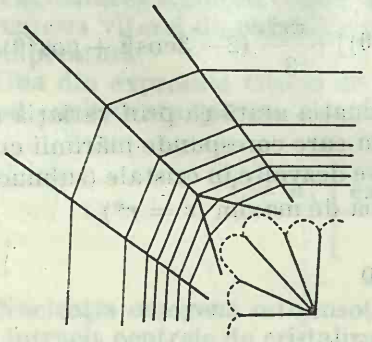
c) $0 < \theta < 180°$ $\Delta G^*_{eterogen} < \Delta G^*_{omogen}$

În acest caz, nucleația eterogenă este favorizată în raport cu nucleația omogenă, adică umectării i se poate atribui un rol catalitic asupra procesului de nucleație.

Viteza procesului de nucleație eterogenă este dată de o relație identică cu cea a nucleației omogene, evident însă constanta k' va avea o altă valoare. Variația vitezei de nucleație eterogenă în funcție de gradul de subrăcire este redată printr-o curbă analoagă celei din fig. V.8.

V.1.2. Creşterea cristalelor

Creşterea cristalului, ca cea de a II-a etapă a procesului de cristalizare, reprezintă în esenţă dezvoltarea nucleului odată format prin depunere spontană de substanţă pe suprafaţa acestuia. În majoritatea cazurilor, prin creştere cristalul se dezvoltă sub forma unor poliedri (de creştere).



V.10. Creşterea unui cristal în secţiune transversală.

Să admitem că un cristal a atins o anumită mărime şi se prezintă ca un poliedru concretizat printr-o combinaţie de forme cristalografice dată. El este pus în situaţia de a creşte mai departe, astfel încît feţele plane se deplasează paralel cu viteze constante. Dezvoltarea cristalului prin creştere are loc astfel după direcţia de translaţie a feţelor şi deasemeni după direcţia tangenţială a acestora. Din fig. V.10 se observă cu uşurinţă că feţele cu viteze mici de translaţie devin mai mari în decursul creşterii în timp ce feţele cu viteză mare de translaţie devin mai mici şi dispar pînă la urmă.

În stadiul final al procesului de creştere, corpul cristalului va fi deci limitat de feţele cu viteză minimă de translaţie. Sensul în care se modifică o faţă (creşte, se micşorează sau rămîne constantă) nu depinde numai de mărimea relativă a vitezei de translaţie, ci şi de unghiurile normalelor la feţele respective.

Pentru determinarea vitezelor de translaţie se pleacă de obicei de la o sferă de cristal, deoarece în cazul sferei sînt prezente toate direcţiile cu şansă egală de creştere.

Astfel de exemplu s-a stabilit că la NaCl succesiunea vitezelor de translaţie v_{hkl}, la cristalizare din soluţie apoasă, este următoarea:

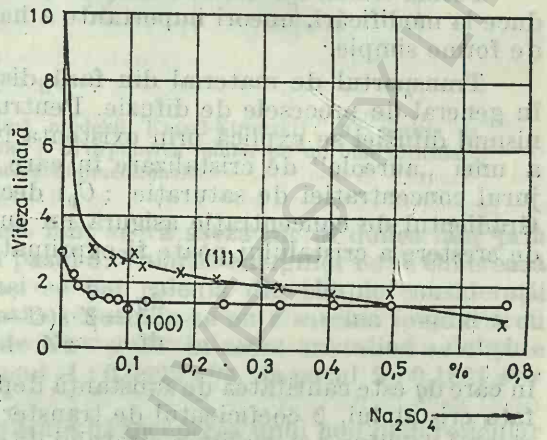
$$v_{100} < v_{111} < v_{210} < v_{110}$$

Deci dodecaedrul romboidal este faţa cea mai rapidă şi dispare prima, urmînd apoi (210) şi rămînînd în final doar feţele de cub. Este important de remarcat că de fapt numai un număr mic de feţe dintre formele cristalografice posibile şi-au făcut apariţia: (110), (210), (111) şi (100), în concordanţă cu importanţa morfologică a planelor reticulare, arătată în capitolul II.

Studiile asupra NaCl au mai arătat că vitezele de translaţie nu sînt constante, ci depind de ansamblul formelor simple ale combinaţiei respective. Cu cît este mai mare numărul de forme cristalografice, cu atît

vor fi mai pronunțate diferențele între vitezele de translație ale diferitelor fețe. Astfel, de exemplu în cazul NaCl, viteza de translație este practic nulă pentru fața de cub, atîta timp cît mai sînt prezente alte forme. Evident că viteza de translație este cu atît mai mare, cu cît gradul de suprasaturare este mai ridicat.

Raportul vitezelor de translație se poate modifica prin adaosuri de substanțe străine. Astfel, de exemplu NaCl din soluție cu adaos de uree nu mai cristalizează sub formă de cuburi, ci sub formă de octaedri, întrucît raportul vitezelor de translație devine: $v_{111} < v_{100} < v_{110}$. Forma (210)



V.11. Influența concentrației Na_2SO_4 asupra vitezei de creștere a fețelor unui cristal de $NaClO_3$.

nu mai apare deloc. De asemenea alaunul cristalizează din soluție pură sub formă de octaedri iar în prezență de borax iau naștere cristale cubice. $NaClO_3$ cristalizează din soluție apoasă pură sub formă de cuburi, pe cînd la adaosuri de Na_2SO_4 apar tetraedri (111) respectiv ($11\bar{1}$). Influența concentrației soluției în Na_2SO_4 asupra vitezelor de translație, prezentată grafic în fig. V.11 [4] se manifestă prin scăderea vitezelor (mai repede pentru (111) decît pentru (100)). La un conținut de 0,5 %, cele două curbe se întretaie, iar la concentrații mai mari a impurității fețele (111) respectiv ($11\bar{1}$) cresc din ce în ce mai încet și determină în final forma cristalului.

Mărimea cristalelor care rezultă în urma creșterii depinde de natura sistemului și condițiile de cristalizare. Natura sistemului influențează mărimea cristalelor prin ușurința cu care se realizează un anumit grad de suprasaturare pînă la începerea nucleației spontane. Efectiv, numărul de germeni formați în unitatea de timp (determinat de natura sistemului sau de condițiile de cristalizare) condiționează mărimea cristalelor ce se vor dezvolta în sistemul considerat. Dacă acest număr este mic se vor forma cristale poliedrice mari (fenocristale). Dacă dimpotrivă numărul germenilor este mare se vor forma numeroase cristale mici a căror dimensiune mai este influențată și de viteza de răcire. La o viteză de răcire destul de ridicată, se poate ajunge la o situație cînd germenii formați nu mai au timp să crească și astfel se va obține un număr foarte mare de microcristale. Dacă răcirea este însoțită totodată și de o creștere însemnată a viscozității, indiferent de numărul de centre formate, creșterea acestora nu este posibilă prin micșorarea mobilității particulelor componente și lichidul suferă un proces de rigidizare — solidificarea vitroasă — care nu exclude formarea și includerea în sticlele formate a unor cristale izolate.

Rezumînd faptele experimentale descrise, se constată că viteza de creştere a cristalelor este o proprietate vectorială discontinuă, poliedrul cristalin rezultat tinzînd spre acea combinaţie de forme simple care sînt caracterizate prin viteze minime de translaţie ale feţelor.

Existenţa unei ierarhii a formelor simple în definitivarea habitusului este o consecinţă directă a relaţiei între densitatea reticulară şi indicii feţelor (vezi capitolul II). Rezultă astfel că, la creşterea cristalelor din faze disperse pure, feţelor cu viteze minime de translaţie le vor corespunde, de regulă, plane de densitate reticulară ridicată.

Forma cristalului este influenţată şi de prezenţa impurităţilor care pot duce la modificări, uneori importante a habitusului şi chiar a combinaţiei de forme simple.

Transportul de material din fază dispersă pe nucleu este controlat în general de procesele de difuzie. Pentru cristalizarea din soluţii mecanismul difuziei se explică prin existenţa în jurul centrului de cristalizare a unei „aureole" de cristalizare în care concentraţia este mai mică (în jurul concentraţiei de saturaţie : C_0) decît în soluţia suprasaturată (C). Gradientul de concentraţie asigură un curent de difuzie şi astfel viteza de creştere a cristalului poate fi exprimată prin legea lui Fick

$$\frac{dq}{dt} = \beta \cdot s(C - C_0)$$

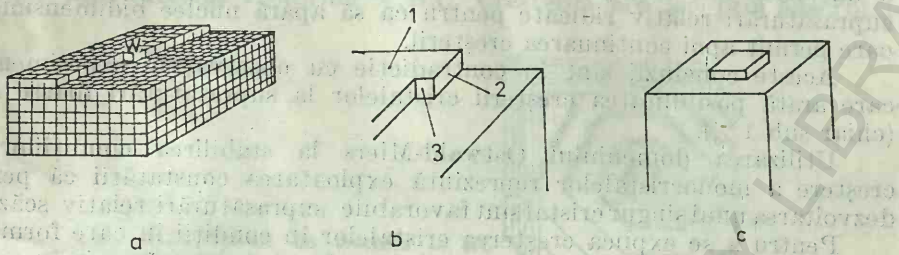
în care dq este cantitatea de substanţă depusă în unitate de timp pe suprafaţa cristalului, β coeficientul de transfer de masă (raportul dintre coeficientul de difuzie şi grosimea stratului de difuzie) şi s suprafaţa cristalului.

În cazul solidificării topiturilor procesul de creştere a cristalelor este controlat în primul rînd de transferul de căldură care trebuie realizat de pe interfaţa lichid-cristal pentru eliminarea căldurii de cristalizare.

Dacă subrăcirea are loc numai în vecinătatea interfeţei, căldura de cristalizare este eliminată numai prin partea solidificată iar dacă topitura este subrăcită în masă căldura de cristalizare este disipată şi prin topitură. Pentru primul caz corespunde o viteză de creştere redusă iar pentru cel de al doilea, creşterea este foarte rapidă. Viteza de creştere este o funcţie a mărimii efective a subrăcirii. Dependenţa corespunzătoare este redată printr-o curbă cu maxim, analoagă celor prezentate în fig. V.8. Dacă se elimină efectul transmisiei căldurii, explicaţia creşterii iniţiale constă în dezvoltarea laterală a cristalului care este favorizată de gradul de subrăcire iar a scăderii, de creşterea după normală, care necesită apariţia unor noi germeni pe suprafaţă. Formarea noilor germeni pe o faţă de cristal este un proces care necesită o activare şi este astfel favorizată de temperatură.

Pentru explicarea mecanismului intim al procesului de creştere a cristalelor au fost formulate mai multe teorii care în ansamblu au căutat să explice diversitatea morfologică observată la formarea cristalelor de aceeaşi specie şi în primul rînd forma poliedrică (cu suprafeţe plane) ale cristalelor. Dintre aceste teorii, modelul elaborat de Volmer, Kossel şi Stranski a realizat pentru prima oară o tratare unitară a aspectelor cinetice şi termodinamice a creşterii unui cristal [4]. Modelul a fost elaborat pentru cristale de NaCl a cărui structură este redată printr-un bloc reticular iar fiecare ion printr-un mic cub (fig. V.12).

În timpul creșterii se depune sistematic, pas cu pas, un ion după altul (alternînd ionii pozitivi și cei negativi) pe suprafața reticulară. La început se depune într-un loc oarecare al blocului un ion (pasul 1 în fig. V.12b). Apoi se adaugă un al doilea ion ș.a.m.d., pînă ce s-a depus un lanț întreg



V.12. Creșterea cristalelor (după modelul Kossel-Stranski): a) poziția de creștere (*W*) pe un bloc reticular; b) depunerea ionilor pe un bloc reticular; c) nucleu bidimensional.

de ioni pe suprafață. Lîngă acest lanț se va așeza un al doilea lanț prin pasul 2 iar lanțul continuă prin pasul 3. Valorile energiilor ce se eliberează la fiecare dintre acești trei pași se pot calcula din simple considerații asupra interacțiunilor electrostatice. Notîndu-se cu e sarcina ionului și cu r distanța minimă dintre ionii de Na^+ și Cl^- în rețea cristalină se obține pentru energia eliberată la pasul 1 : 0,0662 e^2/r, la pasul 2 : 0,1807 e^2/r iar la pasul 3 : 0,8738 e^2/r.

Acest rezultat cantitativ ne arată că începerea unui nou plan reticular pe un bloc existent are loc doar cu o eliberare relativ mică de energie. Însă după ce există o porțiune din noul plan reticular, pașii următori se realizează cu eliberare însemnată de energie. Se poate admite că energia eliberată la fiecare dintre cei trei pași posibili este hotărîtoare pentru probabilitatea efectuării lor: cu cît sistemul își micșorează conținutul energetic mai mult, cu atît se va repeta mai des pasul respectiv.

Prin urmare, viteza de creștere a unei fețe de cub este determinată în esență de pasul 1. Odată ce s-a început un plan reticular nou, acesta se va extinde relativ rapid pe toată fața blocului, datorită energiei ridicate ce se eliberează la pasul 3. Rezultă astfel formarea necesară a unor fețe plane.

O analiză a fenomenelor cinetice ale creșterii cristalelor arată că pe o față stabilă de creștere trebuie să se producă în continuu „trepte" (w — fig. V.12a). Aceasta impune formarea unor germeni bidimensionali (fig. V.12c) constînd dintr-un strat superficial nou, de mărime critică. Straturile superficiale mai mici reprezintă subnuclee care vor regresa și numai cele care au atins sau depășit mărimea critică se vor dezvolta într-un strat stabil.

În ansamblu, procesul de creștere implică deci următoarele etape:

— transportul particulelor în vecinătatea suprafeței cristalului;

— difuzia particulelor din faza dispersă pe suprafața cristalului;

— adsorbție pe suprafață;

— difuzia superficială într-o poziție de creștere (în care fixarea duce la eliberarea maximă de energie) — w (fig. V.12 a);

— fixarea în rețea.

Pe baza calculelor efectuate de Burton, Cabrera şi Frank (1951) s-a stabilit că probabilitatea de formare a unui nucleu bidimensional este o funcţie extrem de sensibilă a suprasaturării. Sub o suprasaturare „critică" (la cristalizare din faza de vapori 25—50 %), probabilitatea de formare a nucleelor este neglijabil de mică. Aceasta înseamnă că trebuie atinse suprasaturări relativ ridicate pentru ca să apară nuclee bidimensionale, care permit apoi continuarea creşterii.

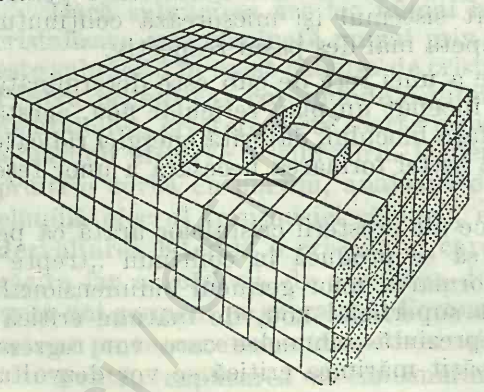
Aceste concluzii sînt în contradicţie cu observaţiile experimentale care arată posibilitatea creşterii cristalelor la suprasaturări foarte mici (chiar sub 1 %).

Utilizarea domeniului Ostwald-Miers la stabilirea condiţiilor de creştere a monocristalelor reprezintă exploatarea constatării că pentru dezvoltarea unui singur cristal sînt favorabile suprasaturări relativ scăzute.

Pentru a se explica creşterea cristalelor în condiţii în care formarea nucleului bidimensional nu este posibilă a fost necesar să se ia în consideraţie structura reală a cristalelor cu defectele ei de structură.

Studiul dislocaţiei elicoidale a permis elaborarea unei noi ipoteze asupra creşterii cristalelor [19] — creşterea în spirală. După această teorie (F. C. Frank), creşterea pe o faţă stabilă în prezenţa unei dislocaţii elicoidale are loc prin depunerea unor noi elemente structurale pe treapta proeminentă a dislocaţiei, care astfel va înainta (fig. V.13). În timp ce, la reţeaua ideală, deplasarea treptei are loc pînă ce toată suprafaţa se acoperă de un strat nou, în acest caz înaintarea treptei se opreşte într-un punct („punct de dislocaţie"). Treapta nu va putea înainta mai departe decît dacă se înfăşoară în chip de spirală în jurul acestui punct.

Astfel teoria creşterii spiralate admite că în timpul creşterii sînt prezente în permanenţă trepte şi deci locuri de creştere şi ca atare nu mai este necesară apariţia unor nuclee bidimensionale pe o suprafaţă. În aceste condiţii, creşterea poate avea loc şi la un grad de suprastructurare scăzut.



V.13. Fixarea unui nucleu pe dislocaţia elicoidală.

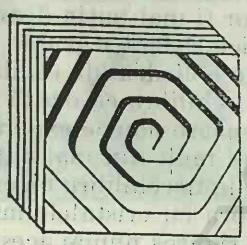
Deoarece înălţimea treptelor este de ordinul de mărime 10^{-8}cm, ca parametrii reticulari, spiralele de creştere nu pot fi observate decît în cazuri particulare (spre exemplu SiC, fig. V.14).

Măsura în care teoria creşterii în spirală are o aplicabilitate generală încă nu s-a stabilit definitiv. Ea este sigură numai pentru feţe corespunzătoare unor plane reticulare de densitate ridicată.

Astfel, Stranski a scos în evidenţă faptul că şi alte tipuri de defecte structurale (de exemplu „structura mozaic") conduc la posibilitatea unei

depuneri continue cu trepte permanente, fără a fi necesară formarea unor nuclee bidimensionale. Astfel teoria creşterii spiralate apare ca un caz particular al unei concepţii mai generale despre creşterea cristalelor.

Dependenţa vitezei de creştere a cristalelor de direcţie se poate explica intuitiv prin metoda vectorilor P.B.C. Creşterea are loc prin adsorbţia



V.14. Spirale de creştere la SiC faţa (0001).

preferenţială a particulelor pe acele direcţii pe care ele vor fi legate mai puternic. Acestea sînt direcţiile vectorilor P.B.C. şi astfel depunerea de material va avea loc pe feţele care vor fi străpunse de aceştia. Astfel feţele K vor creşte rapid şi vor dispare în cursul creşterii iar cele F vor definitiva forma poliedrului cristalin.

De fapt metoda P.B.C. este o generalizare a teoriei cinetice a creşterii cristalelor. Pentru exemplificarea legăturii între cele două teorii, se prezintă în cele ce urmează modelul propus de Stranski pentru o reţea cubică în care elementele structurale ale acesteia sînt prezentate prin cuburi (fig. V.12) şi se ţine cont numai de efectele elementelor structurale direct învecinate.

Admitem că lucrul mecanic de separare a două unităţi structurale vecine este egal cu L. În acest caz, la adiţia unei unităţi la un plan (001) se eliberează energia L, la adiţia pe un plan (110) — $2L$ şi la adiţia pe (111) — $3L$. De aceea (100) se va deplasa cel mai lent şi (111) cel mai rapid, iar forma {100} va fi cea mai stabilă.

Pe de altă parte, faţa (100) în modelul Stranski este prin definiţie o faţă F, faţa (110) o faţă S şi (111) o faţă K, deoarece [100] este singurul vector P.B.C. în structura NaCl.

Pornind de la energia de separare L energia superficială liberă specifică (tensiunea superficială) a feţei de cub se exprimă prin relaţia :

$$\sigma = \frac{1}{2a^2} L$$

unde a = distanţa între două unităţi structurale vecine.

Independent de acest model particular, tensiunea superficială a diferitelor feţe are un rol hotărîtor pentru habitusul cristalelor. Această mărime este minimă pentru faţa de cub a NaCl în modelul Stranski în comparaţie cu energia superficială a altor feţe posibile. Intervenţia energiei superficiale în definitivarea formei cristalului în timpul creşterii este dezvoltată în teoria lui W. Gibbs şi P. Curie.

După această teorie se presupune că dacă o substanţă oarecare poate să îmbrace prin cristalizare o serie de forme diferite $a, b, c, d, \ldots, n$, fiecare avînd o suprafaţă specifică (pentru volum constant) diferită s_a, $s_b, s_c, s_d, \ldots, s_n$ şi o tensiune superficială corespunzătoare : $\sigma_a, \sigma_b, \sigma_c, \sigma_d, \ldots$

..., σ_n, în cazul acesta substanța considerată va tinde spre o formă cristalografică (de echilibru), la care energia superficială totală are o valoare minimă. Cu alte cuvinte, în cursul creșterii, forma cristalului tinde spre un poliedru de echilibru la care pentru un volum dat $\Sigma \sigma_i s_i$ = minim.

După această teorie rezultă că, cu cît valoarea tensiunii superficiale a uneia sau alteia dintre fețele echivalente va fi mai mare, cu atît fețele respective vor fi mai puțin dezvoltate în raport cu fețele formelor cu tensiune superficială mai scăzută.

Deoarece poliedrul de echilibru trebuie să se găsească la temperatură constantă în echilibru cu o altă fază el nu se va realiza în mod obligatoriu la cristalele macroscopice experimentale, adică poliedrele reale de creștere vor diferi mai mult sau mai puțin de poliedrul de echilibru. Întrucît faza dispersă este în neechilibru cu cristalul macroscopic care se dezvoltă în ea, dar în echilibru cu cristalele mărunte rezultă că legea Gibbs-Curie se va putea aplica riguros numai acestora din urmă.

Modificarea habitusului sub influența unor adaosuri în mediul dispers de creștere se datorește adsorbției impurităților pe pozițiile de creștere (w — fig. V.12.a). Nu întotdeauna însă este adsorbită impuritatea, ci în multe cazuri faza dispersantă (ca de exemplu apa la cristalizarea NaCl sub formă de octaedri din soluții apoase impurificate cu uree).

Capacitatea de adsorbție a cristalelor variază cu direcția așa încît fețele neechivalente ale unui cristal au o capacitate de adsorbție diferită.

Capacitatea de adsorbție a unei fețe nu este nelimitată, existînd pentru fiecare fel de fețe din ansamblul geometric al unei forme cristaline o limită de saturație care odată atinsă nu mai poate fi depășită oricît de mult am mări concentrația substanței adsorbabile.

Fețele care au atins această limită de saturare devin staționare, adică își pierd capacitatea de a mai descrește prin adsorbția propriilor ioni.

Mecanismul modelului lui Stranski permite să se explice influența adsorbției asupra creșterii cristalelor. Să admitem că la fiecare poziție (100) va fi adiționată cîte o particulă adsorbită în locul unei unități structurale. Notînd cu L_a lucrul mecanic mediu de desprindere a particulei adsorbite, tensiunea superficială a feței (100) va fi

$$\sigma = \frac{1}{2a^2}(L - 2L_a)$$

Comparînd această expresie cu tensiunea superficială a feței (100) în absența adsorbției și punînd $\Delta\sigma = \sigma - \sigma'$ scăderea relativă a tensiunii superficiale va fi:

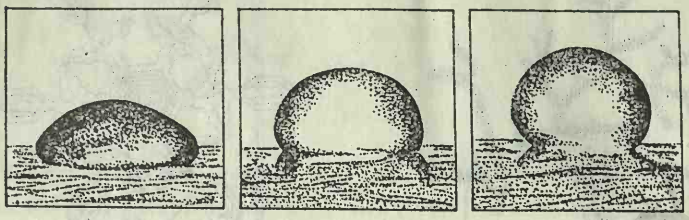
$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{2L_a}{L}$$

Deci adsorbția micșorează energia superficială. Calculînd pe baza modelului Stranski tensiunea superficială a feței (111) în cele 2 situații, rezultă că la aceasta, scăderea tensiunii superficiale este mult mai mare. Deoarece în conformitate cu legea Gibbs-Curie, energia superficială liberă trebuie să fie întotdeauna minimă, la o adsorbție suficient de intensă fața (111) poate deveni cea mai stabilă.

Diferențele între tensiunile superficiale ale unor fețe neechivalente pot fi ilustrate — după Engelhardt — foarte intuitiv prin unghiul de umectare θ.

Spre exemplu, în fig. V.15 se prezintă imaginea unei picături dintr-o soluție de dodecilamină și *n*-octanol în CCl_4 în contact cu fețele (100), (111) și (110) ale unor cristale de alaun, aflate în soluțiile lor apoase saturate.

Diferențele observate în unghiul de umectare se datoresc energiei superficiale diferite a fețelor (100), (111) și (110) față de soluția de alaun



a b c

V.15. Influența energiei superficiale a fețelor neechivalente asupra unghiului de umectare; *a*) (1000), *b*) (111). *c*) (110).

și față de soluția de amină, ceea ce duce la rîndul ei la o diferență în adsorbția apei și aminei pe cele 3 fețe ale cristalului.

Modificarea habitusului în urma adsorbției unei substanțe cu activitate superficială mai mare poate fi intuită cu ajutorul modelului P.B.C. Adsorbția fiind maximă pentru fețele *K* (care sînt interceptate de vectorii P.B.C) impuritatea se va adsorbi preferențial pe acestea, în locul ionilor proprii. Ca urmare, fețele *K* își pierd capacitatea de adsorbție și devin relativ staționare în raport cu fețele *F* pe care continuă adsorbția ionilor proprii și care astfel devin direcțiile de creștere prin translație. Se ajunge în acest mod la o inversare a habitusului, ca în cazul KNO_3 care din soluții apoase cristalizează sub formă de cristale aciculare iar în prezența unui colorant organic (nigrosim) sub formă de tablete [3]. În mod identic, modificarea habitusului $NaClO_3$ sub acțiunea adausurilor de Na_2SO_4 în mediul de cristalizare (fig. V.11) se explică prin aceea că singurul vector P.B.C. în rețeaua $NaClO_3$ este [100] și astfel fețele (100) vor fi fețele *F* iar (111) vor fi fețele *K*.

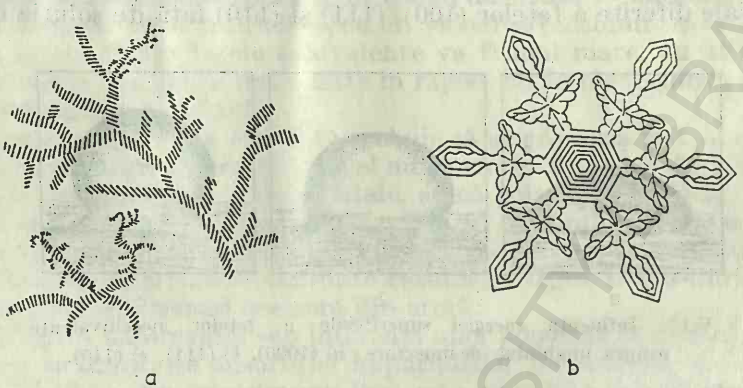
În unele cazuri, adsorbția impurităților poate duce la saturarea tuturor fețelor cristalului și astfel la oprirea completă a procesului de creștere chiar și în condițiile unei suprasaturații ridicate.

Descrierea procesului de cristalizare în cele arătate mai sus s-a referit la creșterea liberă a unui poliedru cristalin, adică la o creștere în care parametrii termodinamici și de asemeni volumul fazei disperse nu au suferit modificări bruște sau esențiale.

O variație bruscă a condițiilor externe de cristalizare și mai cu seamă a temperaturii (răcire bruscă) determină, de cele mai multe ori, un proces de cristalizare accelerată cu abateri însemnate de la creșterea normală. În aceste situații se formează cristale incomplete limitate numai de direcții cu viteză maximă de creștere și anume, de muchii și de colțuri. Aceste cristale embrionare se numesc cristalite, în cazul cînd sînt simple și neramificate, iar în cazul cînd sînt ramificate sau arborescente, se numesc schelete de cristale.

După Kleber [4], formarea scheletelor este strîns legată de capacitatea de migrare a elementelor de structură a cristalului pe suprafață (difuzie superficială). În cazul unor suprasaturări ridicate, difuzia super-

ficială nu mai este suficient de eficace pentru a interveni ordonator în procesul de creştere. La suprasaturări mici, din contră, există timp suficient pentru ca particulele adsorbite la suprafaţa cristalului să migreze la locurile de creştere preferenţială şi să fie fixate acolo.



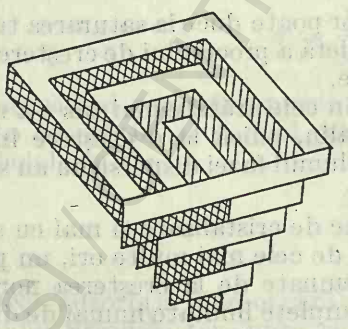
V.16. Schelete de cristale dendritice (*a*) şi stelate (*b*).

Scheletele de cristale reprezintă concreşteri arborescente, stelate, ramificate, dantelate sau scobite, constituite din indivizi cristalini cu o dezvoltare incompletă. Din categoria aceasta fac parte:

a) dendritele — schelete de cristale arborescente sau stelate (fig. V.16).

b) tremiile sînt schelete de cristale scobite în interior şi constituite din suprapuneri rectangulare în descreştere progresivă. Cristalele cubice de sare gemă (NaCl) apar uneori incomplet dezvoltate sub formă de tremie (fig. V.17).

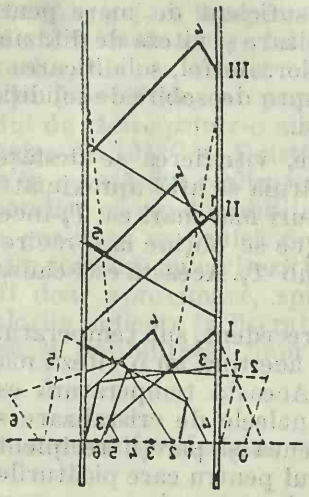
Dacă volumul disponibil pentru dezvoltarea cristalelor este limitat, de exemplu prin pereţii unor pori (fig. V.18), procesul de cristalizare va prezenta particularităţi, chiar dacă variaţia condiţiilor termodinamice



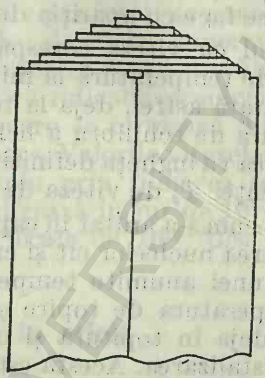
V.17. Tremie de NaCl.

este cea caracteristică unei creşteri libere. Limitarea spaţiului va determina dezvoltarea, dintre mai multe centre, doar a acelora (aceluia) care sînt într-o poziţie favorabilă în raport cu pereţii sistemului. În fig. V.18 se arată dezvoltarea unui cristal dintr-un număr de 6 germeni aflaţi într-un spaţiu de creştere limitat. În aceste condiţii, din cei 6 germeni, se poate dezvolta final în cristal germenul 4, iar ceilalţi germeni vor fi asimilaţi

de acesta. Rezultatul acestui mod de creştere va fi un cristal ca o fibră de unde şi denumirea de creştere fibroasă [16]. Prin urmare creşterea fibroasă se va asemăna cu creşterea liberă prin mecanismul creşterii şi cu cristalizarea accelerată, dendritică, prin forma cristalului rezultat.



V.18. Creşterea fibroasă.



V.19. Creşterea unui „*Whiskers*".

Tot sub formă de filamente, adică practic unidimensional, poate avea loc creşterea unor cristale cînd acestea conţin o singură dislocaţie elicoidală [19]. Deoarece vîrful dislocaţiei reprezintă unica poziţie de creştere, dezvoltarea cristalului echivalează cu înaintarea dislocaţiei (fig. V.19). Se formează astfel cristale aciculare (*Whiskers*), cu lungimi de pînă la zeci de centimetri şi cu grosimea de ordinul micronilor.

V.2. Solidificarea vitroasă

După cum s-a arătat anterior, soluţiile suprasaturate din care este posibilă nucleaţia omogenă reprezintă de fapt sisteme microeterogene. După Frenkel, germenii submicroscopici sînt prezenţi nu numai în soluţiile suprasaturate ci şi în cele saturate. Ca atare apare pe deplin justificată reprezentarea structurii lichidelor (cel puţin în apropierea punctului de topire) ca fiind alcătuită din anumite agregate de particule cu o durată de existenţă efemeră, deci din aşa-numitele unităţi cinetice. Rezultă astfel că prin răcire, structura lichidelor, definită prin aranjamentul reciproc al unităţilor cinetice, este supusă unei modificări permanente a cărei viteză scade odată cu temperatura şi ca atare există posibilitatea ca la o anumită temperatură aranjamentul reciproc al unităţilor cinetice să nu se mai schimbe, adică structura să îngheţe.

În mod calitativ, un asemenea model poate servi pentru caracterizarea structurii vitroase iar temperatura care corespunde „îngheţării" structurii lichidului va reprezenta temperatura de vitrifiere T_g. Procesul de solidificare care se realizează astfel încît permite conservarea unei anumite structuri din starea lichidă se va numi solidificare vitroasă.

Un efect asemănător cu răcirea poate să fie adus și de creșterea presiunii. Pentru o temperatură dată, există o presiune critică P_g sub acțiunea căreia lichidul se transformă în sticlă.

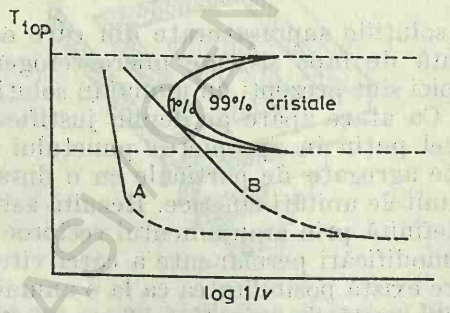
Realizarea solidificării vitroase este legată, după cum s-a arătat, de asigurarea unei viteze de răcire corespunzătoare. Din punct de vedere cinetic această viteză trebuie să fie suficient de mare pentru a depăși viteza de formare a nucleelor de cristalizare și viteza de difuzie a unităților cinetice, care duc la creșterea germenilor. Astfel, solidificarea vitroasă are loc fără apariția de faze noi în sistem, spre deosebire de solidificarea cristalină care se face cu apariția de faze noi.

Răcind cu viteză corespunzătoare, vitrifierea se desfășoară într-un domeniu de temperatură la mijlocul căruia se află aproximativ T_g. Structura rezultată astfel, deja la temperaturi mai mari ca T_g începe să difere de structura de echilibru a lichidului (ce se obține la o răcire lentă) și de asemenea ea va îngheța definitiv ceva sub T_g. Aceasta este cauza structurală a dependenței T_g de viteza de răcire.

După cum s-a arătat în capitolul precedent, sub temperatura de topire, atît formarea nucleelor cît și creșterea acestora au o viteză maximă corespunzător unei anumite temperaturi. Această temperatură este cuprinsă între temperatura de topire și T_g. Nucleele de cristalizare sînt de fapt prezente deja în topitură și de asemenea și pereții recipientului pot să inducă cristalizarea. Acesta este motivul pentru care picăturile foarte mici pot să fie mult mai ușor subrăcite decît sistemele macroscopice, întrucît în absența pereților doar nucleația omogenă este posibilă.

În cazul metalelor solidificarea vitroasă a fost realizabilă pentru picături cu mărimea de 10—50 μ.

Solidificarea vitroasă se va realiza atunci cînd se reușește răcirea lichidului sub T_g astfel încît cristalizarea să nu fie decelabilă. Prin această definiție orice substanță, cel puțin în principiu, poate fi adusă în condițiile solidificării vitroase și există exemple pentru toate tipurile de legături chimice în acest sens. Din acest motiv formatori de sticlă tipici pot fi considerate acele substanțe la care solidificarea vitroasă se realizează prin viteză de răcire moderată.



V.20. Dependența între viteza de răcire și modul de solidificare al topiturii; *A*) solidificare cristalină; *B*) solidificare vitroasă.

Cele arătate sînt schițate în fig. V.20, în care cu $\frac{1}{v}$ se notează durata păstrării topiturii într-un interval de 1°C la temperatura dată.

Topitura răcită după dreapta *B* se va solidifica avînd microcristale în proporție de 1%.

Forma dreaptă a curbelor de răcire în domeniul cuprins între temperatura de topire și T_g rezultă din constatări experimentale.

Pentru solidificarea vitroasă, conform celor arătate mai sus, va fi necesară o răcire mai rapidă decît cea corespunzătoare curbei B, spre exemplu cea după curba A.

Viteza de răcire între temperatura de topire și T_g depinde de natura topiturii și de tehnica de răcire folosită. Pentru cantități de substanță de ordinul gramelor, răcirea cu aer asigură în medie o viteză de 1—3°C/s, răcirea cu apă 30—50°C/s, iar prin atomizarea topiturii, cînd picăturile cad în lichidul de răcire printr-o atmosferă de gaz inert, se poate atinge o viteză de răcire de 10^3 °C/s. Există procedee de răcire superrapide [20] care constau în esență din realizarea unui transfer direct de căldură între suprafețe metalice cu conductibilitate termică ridicată, prerăcite, și filme de lichid cu grosimea mai mică de 100 μ, care se formează din picături pulverizate din topitură cu o viteză foarte mare. Valorile vitezelor de răcire atinse pot fi doar aproximate, spre exemplu prin filmarea solidificării topiturii, valorile indicate în literatură se cifrează în jur de 10^5—10^7 °C/s, admițînd însă și posibilitatea unor viteze locale de 10^{10} °C/s.

V.2.1. Separarea microfazelor vitroase în sticlă

Procesul solidificării vitroase este în multe cazuri însoțit de separarea — în proporție mai mare sau mai mică, depinzînd de viteza de răcire — a unor formațiuni de dimensiuni submicroscopice denumite microfaze vitroase.

Interesul deosebit pe care cercetătorii l-au acordat acestei probleme se datorește importanței teoretice și practice pe care îl prezintă procesul de separare al microfazelor.

Abundența datelor din literatură, legate de această temă, se explică pe de o parte prin faptul că majoritatea sticlelor obișnuite — așa cum s-a dovedit în ultimii ani — aparțin unor sisteme oxidice în care s-a pus în evidență separarea microfazelor și pe de altă parte datorită faptului că rezistența mecanică, precum și alte proprietăți ale sticlelor (optice, termice, chimice) sînt influențate de natura microfazelor ce se separă în timpul solidificării topiturii și de modul de individualizare al acestor microfaze.

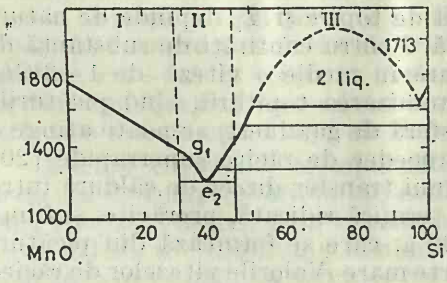
Procesul de separare al microfazelor constă în scindarea unei faze omogene în două (sau mai multe) faze nemiscibile. O topitură care este omogenă la temperaturi ridicate, poate — în anumite condiții de compoziție și viteză de răcire — să se separe sub o anumită temperatură, în două lichide nemiscibile.

Deasupra acestei temperaturi — denumită temperatură de cosolvire, sau temperatură critică de nemiscibilitate — topitura este omogenă, respectiv formată dintr-o singură fază.

Domeniul de nemiscibilitate în fază lichidă apare în diagrame sub forma unei „cupole" de nemiscibilitate așa cum se poate vedea în diagrama de echilibru termic din fig. V.21.

În fig. V.22 sînt prezentate domeniile de nemiscibilitate pentru sisteme binare alcătuite din SiO_2 și oxizi ai metalelor calcoalcaline. După cum rezultă din figură, cu cît este mai mic cationul cu atît tendința de separare în două faze este mai mare și cupola de nemiscibilitate mai largă.

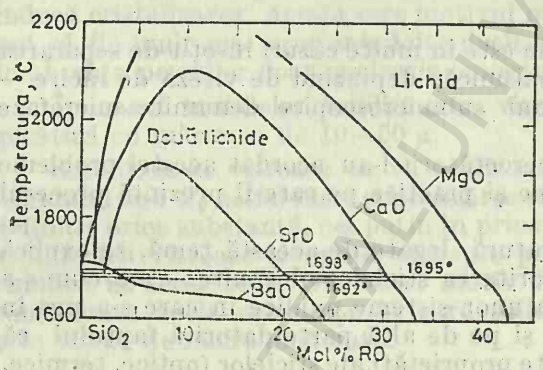
Tendința de separare a fazelor poate fi explicată dacă se au în vedere unii parametri termodinamici. Astfel, evoluția energiei libere a sistemului în funcție de compoziție și temperatură constituie un indiciu pentru această tendință. Curba care reprezintă variația energiei libere în funcție de com-



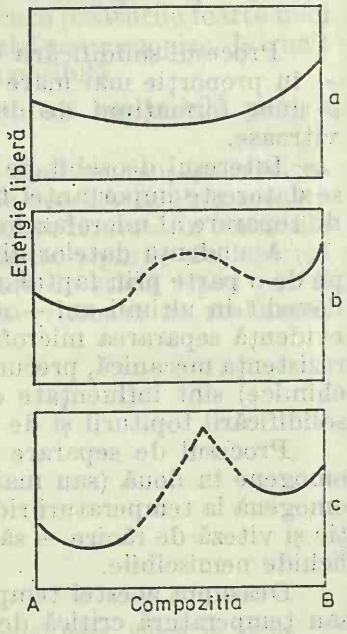
V.21. Domeniul de nemiscibilitate în fază lichidă într-un sistem binar.

poziție are un maxim și două minime. Între cele două minime se găsesc compozițiile care sînt metastabile sau instabile în fază omogenă.

Scindarea unei faze omogene în două faze de compoziții diferite are loc dacă energia liberă a sistemului constituit din două faze este inferioară sistemului cu o singură fază omogenă.



V.22. Diagrame de faze pentru sistemele binare formate din SiO_2 și oxizi ai metalelor calco-alcaline prezentînd cupolă de nemiscibilitate.



V.23. Variația energiei libere cu compoziția într-un sistem binar: *a*) miscibilitate completă; *b*) și *c*) două modalități de separare în două faze.

În fig. V.23 sînt prezentate trei cazuri de variație ale energiei libere cu compoziția.

Fig. V.23 a reprezintă cazul în care într-un sistem binar A—B adausul componentului B conduce la scăderea energiei sistemului. Sistemul este stabil și va prezenta miscibilitate completă.

În figurile V.23 b și V.23 c sînt prezentate două forme posibile ale curbei energiei libere în domeniul de instabilitate (notat cu linie întreruptă pe figură).

În practică, evitarea procesului de separare a microfazelor se realizează alegînd din diagramele de fază, compoziții care sînt în afara domeniului de nemiscibilitate. Pentru compozițiile din interiorul acestui domeniu evitarea separării microfazelor se face topind amestecul deasupra temperaturii de cosolvire și asigurînd o viteză de răcire foarte mare. Totuși și în aceste condiții nu se poate evita pe deplin separarea fazelor. Pe de altă parte, realizarea unei viteze foarte mari de răcire ar implica o substanțială reducere a cantității de topitură, ceea ce desigur ar fi incompatibil cu o producție la scară industrială.

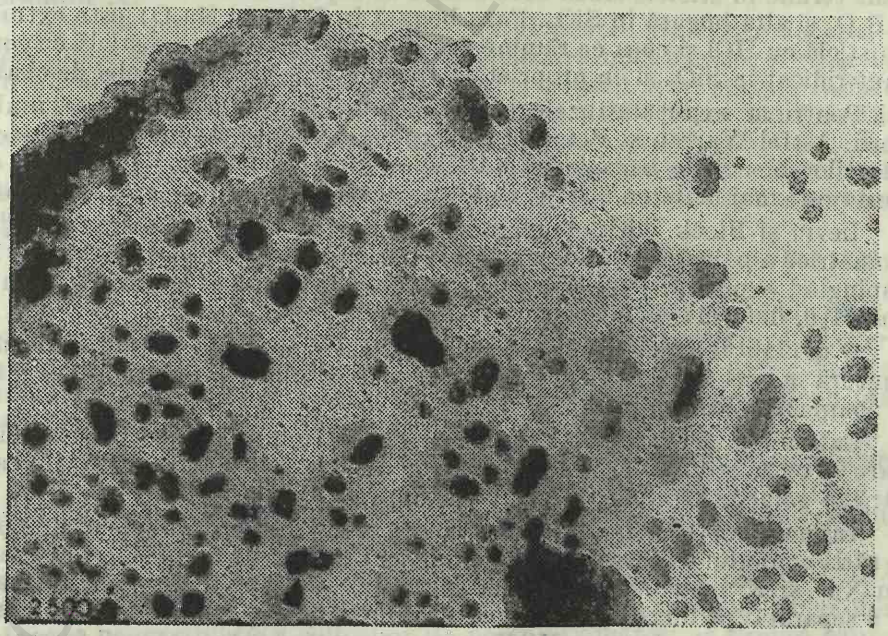
Tot în scopul reducerii tendinței de separare a microfazelor vitroase, se introduc în compoziția sticlei substanțe cu acțiune inhibatoare asupra acestui proces, cum ar fi spre exemplu oxidul de aluminiu.

În cazul unor sticle de borosilicat de sodiu adaosul unei cantități reduse de Al_2O_3 a coborît sensibil temperatura de cosolvire [23], fără ca acest efect să fie pe deplin explicat.

De asemenea, adaosul de oxizi alcalini îngustează domeniul de nemiscibilitate la silicații alcalino-pămîntoși și la borați [24]. Acest efect scade în ordinea $Cs > K > Na > Li$ respectiv odată cu scăderea razei ionice și cu creșterea intensității cîmpului ionului.

În schimb prezența unor urme de apă favorizează separarea microfazelor, iar o mică creștere a cantității de apă conținută în sticlă determină dezvoltarea mult mai rapidă a microfazelor. Aceasta probabil datorită formării — în prezența apei — a acizilor silicici care sînt nemiscibili cu SiO_2 [22].

De obicei, una dintre cele două microfaze care se separă (cea care are tensiunea superficială mai mare) se prezintă sub formă de picături răspîndite în interiorul celeilalte faze. Astfel de picături avînd dimensiuni cuprinse între cîteva zeci pînă la cîteva sute de angstromi, pot fi observate în fig. V.24 care reprezintă separarea de faze într-o sticlă Pyrex [34].



V.24. Separarea de faze într-o sticlă boro-silicatică.

Picăturile globulare reprezintă o fază mai bogată în B_2O_3. Dimensiunile acestor picături depind de temperatură și de durata menținerii la temperatura de tratament.

Există cazuri (spre exemplu la silicați alcalini binari) cînd separarea fazelor are loc sub curba lichidus deci în prezența unei faze solide. Prezența acestui tip de nemiscibilitate este evidențiată de alura în formă de S a curbei lichidus. Acest tip de separare al fazelor este denumit metastabil, deoarece fazele cristaline sînt mai stabile decît cele lichide la temperaturile de separare ale fazelor.

Datorită faptului că separarea fazelor are loc la temperaturi mai joase, deci la o viscozitate mai mare, dimensiunea fazelor care se separă este foarte mică și procesul are un caracter metastabil. Depistarea acestor microfaze se face doar la microscopul electronic.

Dacă viteza de răcire este foarte mare, atunci topitura se poate consolida sub formă de sticlă omogenă, în absența separării microfazelor. Dacă o astfel de sticlă este reîncălzită la o temperatură suficient de ridicată, se inițiază separarea fazelor.

Sticlele în care s-au separat microfaze sînt sticle neomogene, cu rezistențe inferioare celor omogene și cu o transparență redusă. Astfel o sticlă devenită eterogenă prin separare în două faze din care una bogată în silice și alta săracă în silice, se alterează și se devitrifiază mai repede decît aceeași sticlă omogenă. Aceste efecte sînt cu atît mai intense, cu cît este mai scăzut conținutul în SiO_2 al uneia dintre faze.

Deși — în general — separarea microfazelor este considerată un proces nedorit, totuși există cazuri în care prezența lui este utilă. Astfel, prezența microfazelor poate favoriza o cristalizare aproape uniformă în produsele de vitroceramică. Exploatînd procesul de separare al microfazelor, Nordberg și Hood reușesc în 1934 să obțină sticla Vykor. În urma unui tratament termic în sticlele silico-boro-sodice se separă două faze: una bogată în B_2O_3 și alta bogată în SiO_2. Faza bogată în B_2O_3 (și Na_2O) este extrasă din sticlă cu HCl și ceea ce rămîne după atacul chimic este o sticlă cu conținut ridicat în SiO_2 și cu proprietăți apropiate de cele ale sticlei de cuarț.

Pentru a explica cauzele nemiscibilității s-au formulat mai multe teorii. Astfel Warren și Pincus [25] explică tendința de nemiscibilitate a silicaților binari pe baza intensității cîmpului (Z/r) al cationilor. Cu cît acesta este mai mare cu atît și tendința spre nemiscibilitate este mai mare.

Levin și Block [26] adaugă acestui criteriu importanța configurației geometrice a poliedrilor de oxigen care anturează cationii, iar Charles [27], respingînd explicațiile lui Warren și Pincus, propune ca o cauză a nemiscibilității, deformarea lanțurilor silicioase din rețea.

O modalitate de explicare a tendinței de separare a microfazelor din topitura în curs de răcire are în vedere compatibilitatea oxizilor care intră în compoziția sticlei.

Cationii care formează acești oxizi sînt cationii formatori (cu sarcină mare și cu coordinația 4 sau 3 cu oxigenul) și cationi modificatori care intră în golurile rețelei formată de cationii formatori.

Influența cationilor modificatori asupra separării microfazelor depinde de tăria cîmpului de forțe. Astfel ionii avînd cîmpul de forțe slab (de exemplu Na^+ și K^+) nu provoacă separarea microfazelor. Ei nu pot forma o ă separată (pe lîngă cea a tetraedrilor de SiO_4). Acțiunea lor se limitează la distorsionarea legăturilor XOX care se formează între cationii formatori

prin intermediul ionilor de oxigen, distorsionare care are loc sub acțiunea forțelor coulombiene ale cationului metalic și ale ionilor de oxigen încărcați negativ (oxigeni nepuntați).

Dimpotrivă, ionii care au intensitatea cîmpului ridicată (de exemplu Li^+ sau mai ales Mg^{2+}) pot provoca separarea fazelor. Prezența acestor ioni determină o perturbare atît de puternică în aranjamentul rețelei, încît energia liberă a sistemului poate scădea numai după separarea fazelor. În general, însă se poate considera că prezența ionilor modificatori nu are un efect însemnat asupra separării microfazelor.

Probabilitatea declanșării acestui proces este în mai mare măsură legată de ionii formatori, respectiv de compatibilitatea dintre grupările XO_4 și YO_4 ale acestor ioni care se găsesc concomitent în aceeași rețea. Această compatibilitate depinde de un număr mare de factori dintre care cei mai importanți sînt: geometria grupărilor structurale, sarcina lor și temperatura.

Dacă într-o rețea formată din grupări XO_4 se introduc grupări YO_4 și dacă aceste grupări au geometria și dimensiunea mult diferită de cea a grupărilor XO_4, atunci în apropierea grupărilor YO_4 legăturile XOX sînt puternic distorsionate. Dacă adausul de YO_4 depășește o anumită limită se declanșează procesul de separare a microfazelor.

În felul acesta alături de rețeaua (preexistentă) formată de grupări XO_4 — care a suferit puține modificări — și care constituie o fază distinctă, se formează — la răcirea topiturii — o nouă fază, formată din grupări YO_4.

Introducerea grupărilor YO_4 în rețeaua preexistentă formată din grupări XO_4 este cu atît mai posibilă, cu cît temperatura la care se topește amestecul este mai înaltă decît temperatura critică de nemiscibilitate.

Incompatibilitatea dintre grupările XO_4 și YO_4 este cu atît mai însemnată cu cît diferența dintre sarcinile ionilor formatori X și Y este mai mare, respectiv cu cît sarcina ionului Y este mai mare decît a ionului formator X.

Aceasta explică, spre exemplu, faptul pentru care introducerea de P_2O_5 într-o sticlă silicatică conduce la separarea microfazelor și chiar la o cristalizare controlată și totodată motivul pentru care sticlele fosfatice — în schimb — pot încorpora cu ușurință cantități chiar mari de SiO_2 respectiv grupări SiO_4 (P^{5+} avînd sarcină mai mare ca Si^{4+}), fără ca aceasta să declanșeze separarea microfazelor. Diferența dintre sarcinile ionilor formatori se consideră a fi unul dintre factorii cei mai decisivi ai compatibilității dintre ioni [28].

Un aspect legat de procesul de separare al fazelor îl constituie ceea ce se denumește „descompunerea spinodală".

În tratarea obișnuită a nucleației și creșterii unei particule care se separă dintr-o fază multicomponentă omogenă, se consideră că creșterea acesteia se face pe seama fazei din care a provenit și că particula are o compoziție de echilibru. Compoziția particulei (din cea de a doua fază) poate diferi de compoziția materialului inițial.

Dimpotrivă, în cazul descompunerii spinodale transformarea decurge cu schimbarea continuă a compoziției fazei nou formate, în timp ce întinderea ei rămîne constantă. Acest tip de descompunere poate conduce la formarea unei structuri interconectate [29—30].

O interpretare mai nouă a cauzelor separării microfazelor în sticle a fost făcută de P. Baltă [33]. În această ipoteză, pe baza modelului oferit de teoria nemiscibilității soluțiilor de polimeri organici se explică cauzele

separării microfazelor vitroase în sticlele silicatice. În cazul soluțiilor de polimeri organici cele două faze care rezultă prin scindarea fazei inițial omogene sînt două soluții care diferă prin concentrația în polimeri și prin distribuția acestora. În compoziția soluției mai diluate se găsesc polimeri cu masă moleculară mai mică.

În cazul unor sticle din sistemul binar $Na_2O—SiO_2$ se arată, pe baza curbelor de distribuție a maselor moleculare a polimerilor, că la scăderea temperaturii, polimerii cu masă moleculară mai înaltă se adună în microfazele cu conținut mai ridicat în SiO_2, în timp ce în celelalte microfaze se găsesc polimeri cu masă moleculară mai mică. Se poate face astfel o corespondență între cele două feluri de microfaze și cele două feluri de soluții de polimeri organici (una mai concentrată și alta mai diluată în polimeri) ilustrînd posibilitatea aplicării — cu unele particularități — a teoriei soluțiilor de polimeri organici la polimerii anorganici.

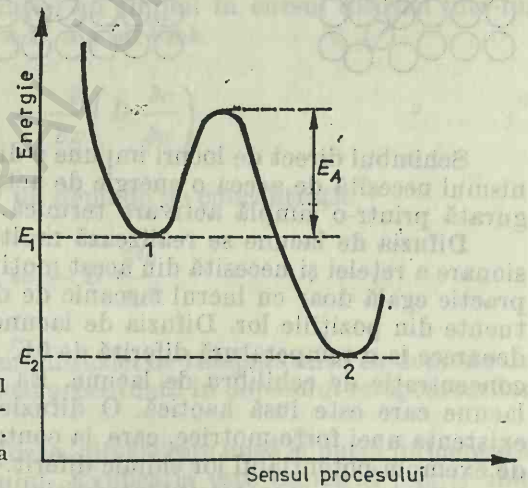
Procesul separării fazelor a fost evidențiat nu numai la sisteme formatoare de sticle silicatice ci și la sticle calcogenidice [31], la sticle pe bază de fluorură dublă berilo-alcalină [32] care prezintă nemiscibilitate în fază lichidă (lichid-lichid), sau în cazul unor sticle de fosfați de magneziu fluofosfatice etc.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITARĂ

VI. PROCESE ELEMENTARE ÎN STARE SOLIDĂ

VI.1. Difuzia

Mecanismul și cinetica unor transformări de faze la care participă cel puțin o fază solidă sînt influențate într-o măsură apreciabilă de fenomene de difuzie. Procese ca formarea germenilor și creșterea cristalelor la un proces de cristalizare, transformări de faze în stare solidă, procese de sinterizare, de corodare, reacții în fază solidă etc., sînt guvernate de fenomene de transport realizate prin difuzie. La baza forțelor motrice ale proceselor de difuzie stă posibilitatea micșorării energiei libere a sistemului, respectiv de creștere a entropiei lui prin regruparea particulelor componente. Fiind condiționate de o creștere a entropiei, procesele de difuzie sînt ireversibile și se pot desfășura spontan numai în sisteme care nu se află într-un echilibru termodinamic. Variația energiei sistemului în timpul unui proces de difuzie este redat schematic în fig. VI.1. Trebuie subliniat



VI.1. Variația energiei unui sistem în timpul unui proces de difuzie : 1 — starea metastabilă și 2 — starea stabilă a sistemului. E_A — energia de activare pentru realizarea procesului.

însă că termodinamica precizează doar posibilitatea, respectiv probabilitatea unor procese de difuzie. Desfășurarea concretă a unui proces de difuzie este determinată în primul rînd de cinetica lui. Ea joacă un rol hotărîtor, mai ales la sisteme solide în care schimbul de poziție a particulelor este îngreunat de barierele de potențial care se manifestă într-o rețea datorită obstacolelor sterice. Schimburile de poziții ale particulelor constituente ale unei faze cristaline se realizează mai ușor doar la suprafața fazei, de-a lungul unor „dislocații" sau altor defecte de rețea.

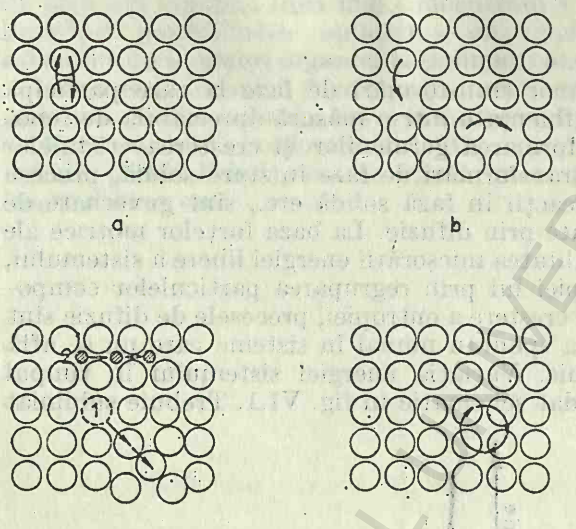
Practic difuzia poate fi considerată ca un caz particular al fenomenelor de transport. În cristale ea are loc pe baza unui mecanism de schimb de poziţie a particulelor constituente. Ca modele ipotetice (fig. VI.2) pentru acest mecanism se admit:

a) schimbul direct de locuri între particule învecinate;

b) trecerea particulei dintr-un nod într-o lacună (difuzia de lacune);

c) trecerea particulei dintr-un interstiţiu într-un nod prin mecanismul dislocării (c_1) sau trecerea particulei dintr-un interstiţiu în altul prin difuzie interstiţială (c_2);

d) schimbul ciclic între 4 particule (mecanismul Zener al difuziei ciclice).



VI.2. Modele ipotetice de desfăşurare a difuziei.

Schimbul direct de locuri impune o distorsionare mare a reţelei. Mecanismul necesită de aceea o energie de activare mare care nu poate fi asigurată printr-o simplă activare termică.

Difuzia de lacune se realizează mult mai uşor. Nu necesită o distorsionare a reţelei şi necesită din acest motiv o energie de activare care este practic egală doar cu lucrul mecanic de desprindere a particulelor constituente din poziţiile lor. Difuzia de lacune există în toate fazele cristaline deoarece la o temperatură diferită de 0K în orice cristal există o oarecare concentraţie de echilibru de lacune. Ea determină o continuă difuzie de lacune care este însă haotică. O difuzie orientată apare doar odată cu existenţa unei forţe motrice, care la contactul a două faze diferite poate fi de exemplu potenţialul lor chimic diferit.

Difuzia prin mecanismul interstiţial (direct sau prin dislocare) necesită ca şi schimbul direct de locuri o energie de activare relativ mare. Aceste energii sînt mai mici doar în cazul unor cristale mixte denumite şi cristale mixte de pătrundere, în care interstiţiile sînt ocupate cu atomi de dimensiuni mai mici a căror deplasare nu impune o distorsionare prea mare a reţelei.

Energiile de activare necesare pentru o difuzie după mecanismul schimbului ciclic sînt mai mici decît cele pentru difuzia prin mecanismul interstiţial, se realizează însă mai greu decît difuzia de lacune.

Pentru autodifuzia într-un cristal de cupru de exemplu (rețea cubică cu fețe centrate) energiile de activare pentru diferitele mecanisme de difuzie sînt în ordinea mărimii lor aproximativ de :

60 kcal/atom gram pentru difuzia ciclică
230 kcal/atom gram pentru difuzia interstițială
250 kcal/atom gram pentru o difuzie cu un schimb direct de locuri.

Transportul de materie care rezultă în urma unui proces de difuzie este dat de legea I a lui Fick

$$I = \frac{\mathrm{d}n}{q \cdot \mathrm{d}t} = -D\frac{\partial c}{\partial x}$$

în care :

I = fluxul (cantitatea de atomi sau molecule $\mathrm{d}n$, care difuzează în unitate de timp $\mathrm{d}t$, prin unitatea de suprafață q, perpendiculară pe direcția difuziei) ;

c = concentrația în unitatea de volum a atomilor sau moleculelor ;

x = distanța în direcția difuziei ;

D = coeficientul de difuzie.

Semnul minus apare deoarece $\frac{\partial c}{\partial x}$ are o valoare negativă atunci cînd se admite sensul difuziei ca pozitiv. Pentru un sistem dat coeficientul de difuzie D este o constantă caracteristică, care, în general, este dependentă de concentrație avînd unitatea de măsură $\mathrm{cm}^2 \cdot \mathrm{s}^{-1}$.

În sisteme nestaționare, în care gradientul de concentrație este dependent de timp, variația concentrației cu timpul în cursul difuziei într-un punct oarecare este dat de legea a II-a a lui Fick

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial c}{\partial x}\right)$$

respectiv pentru caz ul în care D nu depinde de concentrație

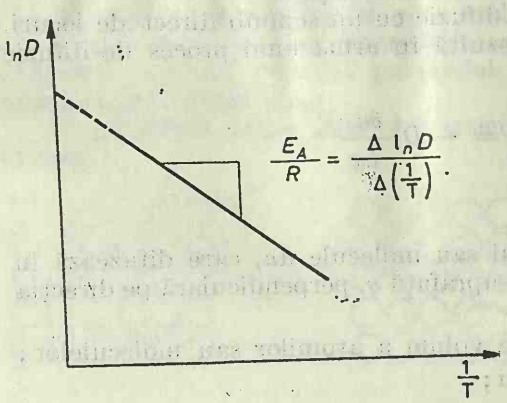
$$\frac{\partial c}{\partial t} = -D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

În ceea ce privește dependența difuziei de temperatură, ea depinde de domeniul de temperatură, fiind mai accentuată în domeniul temperaturilor ridicate.

În domeniul temperaturilor joase, difuzia este mică și puțin influențată de variația temperaturii sistemului. Explicația este numărul relativ mic de lacune și defecte de rețea care influențează pozitiv procesul de difuzie și faptul că în acest domeniu concentrația lacunelor nu este modificată într-o măsură însemnată cu creșterea temperaturii. În acest domeniu dependența difuziei de temperatură poate fi redată, pentru un număr mare de substanțe (mai ales pentru metale), printr-o ecuație de tip Arhenius

$$D = D_0 \cdot \mathrm{e}^{-\frac{E_A}{RT}}$$

în care E_A este energia de activare necesară pentru asigurarea procesului de difuzie, calculabilă din înclinaţia dreptei reprezentării grafice (fig. VI.3) $\ln D = f(1/T)$. Deoarece energia de activare este asigurată în general prin energia termică pe care sistemul o primeşte din exterior şi care determină



VI.3. Dreapta „Arhenius" pentru calcularea energiei de activare a unui proces de difuzie.

o creştere a amplitudinii oscilaţiilor particulelor constituente pînă ce devine posibil un schimb de poziţie, există o legătură directă între amplitudinea oscilaţiilor particulelor „a_0" la care schimbul de poziţie devine posibil şi amplitudinea maximă „a" la care reţeaua cedează (cristalul se topeşte):

$$a_0 = \beta \cdot a$$

β este un factor geometric care reflectă densitatea de ecranare a particulelor. Ţinîndu-se cont de această proporţionalitate dintre amplitudinea care permite schimbul de poziţie şi cea care determină cedarea reţelei (topirea substanţei) există desigur o legătură directă între energia de activare necesară realizării procesului de difuzie în sistem şi temperatura lui de topire, T_f.

$$E_A = k \cdot T_f$$

în care k este o constantă numerică care caracterizează natura sistemului

$$k = 3R\beta^2$$

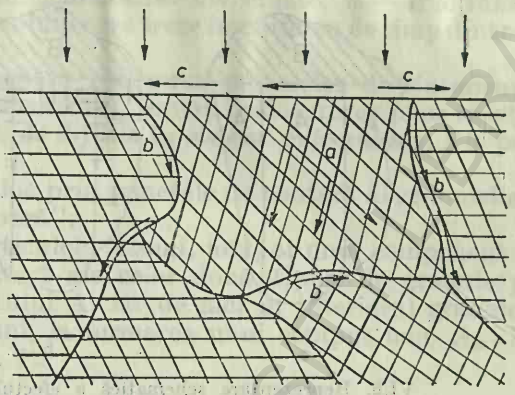
Dependenţa difuziei de temperatură poate fi exprimată deci şi prin intermediul temperaturii de topire a sistemului

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} = D_0 \cdot e^{-\frac{3\beta^2 T_f}{T}}$$

În domeniul unor temperaturi mai ridicate procesul difuziei creşte simţitor prin creşterea în aceste condiţii a lacunelor din sistem.

În faze anizotrope, difuzia (în primul rînd viteza difuziei) este dependentă de direcţia în care are loc. De asemenea ea se realizează mult mai uşor la suprafaţă decît în interiorul unui cristal. Explicaţia este ecranarea

incompletă a elementelor constituente în stratul superficial și faptul că în aceste straturi ele sînt mai slab legate. Din acest motiv se manifestă în sisteme omogene dar policristaline (fig. VI.4) difuzia cu viteze diferite.



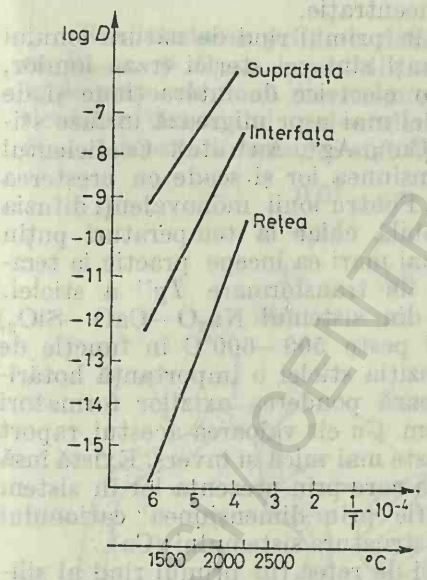
VI.4. Reprezentare schematică a procesului de difuzie : *a*) de volum ; *b*) de interfață ; *c*) de suprafață.

Pentru un sistem dat energiile de activare sînt întotdeauna în raportul :

$$E^{\cdot}_{A(\text{volum})} > E^{\cdot}_{A(\text{interfață})} > E_{A(\text{suprafață})}$$

în mod analog :

$$D_{0(\text{volum})} > D_{0(\text{interfață})} > D_{0(\text{suprafață})}$$



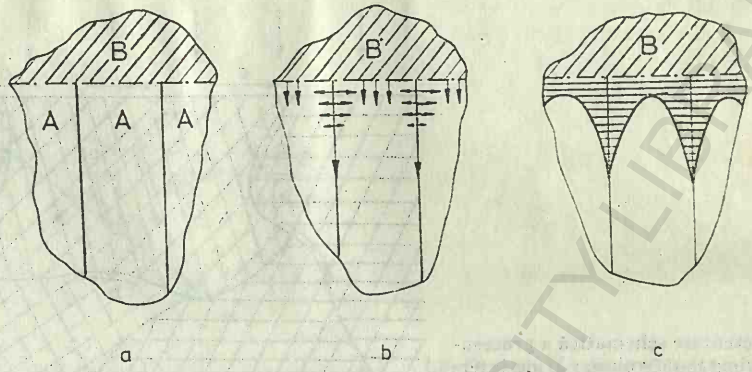
VI.5. Coeficientul de difuzie pentru toriu în wolfram.

respectiv

$$D_{(\text{suprafață})} > D_{(\text{interfață})} > D_{(\text{volum})}$$

În figura alăturată (fig. VI.5) se prezintă ca exemplu valoarea coeficienților de difuzie al Th în W.

Într-un sistem policristalin eterogen aceste viteze diferite de difuzie duc la „straturi de pătrundere" de dimensiuni diferite a particulelor unei faze în alta (fig. VI.6).



VI.6. Reprezentare schematică a efectului difuziei de interfață într-un sistem policristalin.

Difuzia în faze sticloase necesită energii de activare mai mici decît cele necesare pentru realizarea procesului într-un sistem cristalin. Explicația este structura particulară a sticlelor — mai puțin ordonată și cu legături între grupări structurale parțial desfăcute. Aceste structuri permit astfel un schimb orientat de poziție al particulelor, la existența în sistem a unui gradient de temperatură sau de concentrație.

Vitezele de difuzie sînt determinate în primul rînd de natura ionului care migrează. Factorii cei mai importanți sînt cei sterici (raza ionilor, structura sistemului) și mărimea forțelor electrice de interacțiune și de legătură între particulele constituente. Cel mai ușor migrează în faze sticloase ionii monovalenți (ioni alcalini, Cu^+, Ag^+, Au^+ etc). Coeficientul lor de difuzie depinde mai ales de dimensiunea lor și scade cu creșterea razei ionului (de exemplu $D_{Na+} > D_{K+}$). Pentru ionii monovalenți difuzia în sticle tehnice (silicatice) este remarcabilă chiar la temperaturi puțin peste 200°C. Pentru ioni cu valențe mai mari ea începe practic la temperaturi mai mari decît „temperatura de transformare *Tg*" a sticlei.

În sticle silico-calco-sodice (sticle din sistemul $Na_2O-CaO-SiO_2$) difuzia Ca^{2+} începe abia la temperaturi peste 500—600°C în funcție de compoziția sticlei. În legătură cu compoziția sticlei o importanță hotărîtoare revine raportului care caracterizează ponderea oxizilor formatori respectiv a oxizilor modificatori din sistem. Cu cît valoarea acestui raport este mai mare, difuzia în faza sticloasă este mai mică și invers. Există însă de asemenea și oxizi modificatori de rețea care prin prezența lor în sistem opun o rezistență însemnată difuziei, fie prin dimensiunea cationului (Pb, Ba) fie datorită faptului că întăresc structura sistemului (Ca).

Migrarea cationilor oxizilor formatori de rețea (în primul rînd al siliciului) se realizează printr-un mecanism de desfacere și refacere a punților de legătură între grupările structurale ale acestora. Practic difuzia are loc prin salturi în sens opus al ionilor de oxigen dintr-o poziție de echilibru în alta învecinată echivalentă, relația coeficientului de difuzie fiind :

$$D = a^2 \cdot \nu \cdot \omega \cdot e^{-\frac{E_A}{KT}}$$

în care:

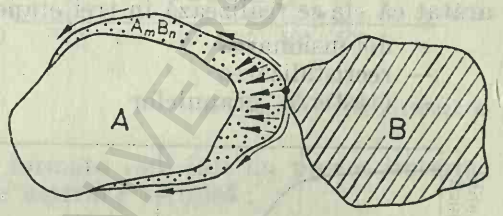
E_A este energia de activare, K — constanta lui Boltzmann, ν — frecvența de vibrare a ionilor de oxigen activați pentru un schimb de poziție, a — distanța dintre două poziții echivalente învecinate, ω — fracțiunea ionilor de oxigen din unitatea de volum care trece în unitatea de timp dintr-o poziție în alta.

Deosebit de importante, pentru realizarea proceselor de sinterizare a unor materiale granulare (pulverulente), pentru desfășurarea unor reacții în stare solidă etc., sînt *procesele de difuzie în sisteme pulverulente*. Ele pot avea loc în două moduri limită:

— printr-o difuzie care are loc prin punctele de contact al granulelor;

— printr-o „difuzie exterioară".

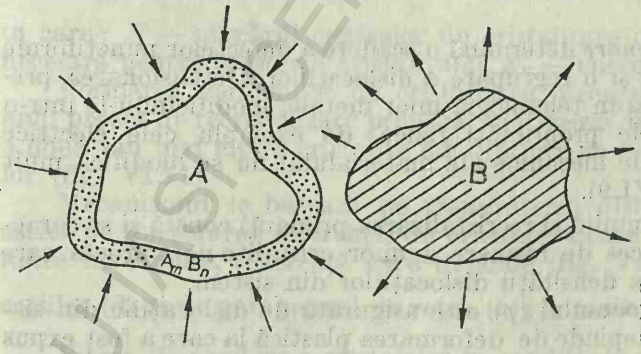
După primul mecanism particulele (atomi, ioni) ai unui component B difuzează prin punctele de contact ale celor două tipuri de granule pe suprafața granulelor componentului A, iar de aici în interiorul granulei, ducînd, în urma unei interacțiuni, la formarea unui compus nou $A_m B_n$ sau a unei soluții solide (fig. VI. 7).



VI.7. Model ipotetic al procesului de difuzie într-un sistem pulverulent prin mecanismul punctelor de contact.

Realizîndu-se printr-o difuzie de suprafață (interfață) și de volum cu $D_{(volum)} \neq D_{(interfață)}$ posibilitatea unui transfer de materie în proporții egale prin cele două mecanisme poate fi asigurată prin dimensiunile particulelor sistemului pulverulent. Pentru diferite raporturi $D_{interfață}/D_{volum}$, aceste dimensiuni sînt după D. W. Kingery:

0,01	μm	pentru	$D_i/D_v = 10^3$
0,215	μm	„	$D_i/D_v = 10^4$
14	μm	„	$D_i/D_v = 10^5$
2600	μm	„	$D_i/D_v = 10^6$



VI.8. Model ipotetic al procesului de difuzie într-un sistem pulverulent prin mecanismul „difuziei exterioare".

Ele arată că difuzia interfacială este importantă la pulberi numai la raporturi mari (peste 10^5) ale celor doi coeficienți de difuzie.

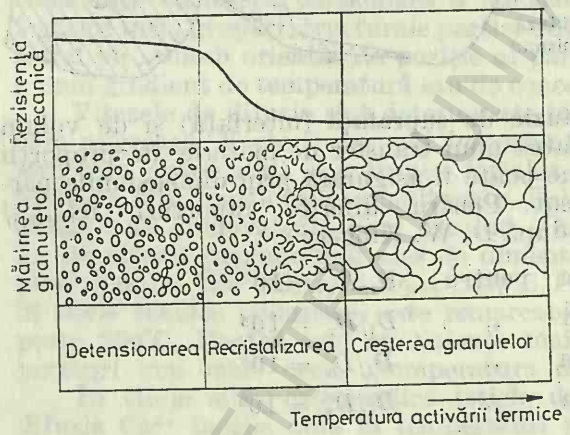
„Difuzia exterioară" (figura VI.8) are loc, după condițiile de lucru, printr-un proces de sublimare-desublimare (dacă mediul înconjurător este gazos) sau printr-un proces de solubilizare și o difuzie în fază lichidă (dacă mediul înconjurător este o topitură).

VI.2. Procese de recristalizare

După condițiile lor concrete de formare respectiv în urma unor tratamente termice sau mecanice la care au fost expuse ulterior, materialele cristaline prezintă o densitate oarecare de defecte structurale și astfel o energie internă corespunzătoare mărită. Instabilitatea care apare astfel pentru structura sistemului dat face că el să prezinte o tendință continuă de a-și micșora energia internă, ceea ce se și realizează prin micșorarea densității defectelor de rețea în urma unor procese de recristalizare, care pot avea loc atunci cînd sistemul este activat termic.

Cercetările efectuate în legătură cu procesele de recristalizare au arătat că ele se realizează în trei etape (fig. VI.9):

— detensionarea
— recristalizarea
— creșterea granulelor



VI.9. Modificarea structurii și a rezistenței mecanice a unui metal printr-un proces de recristalizare.

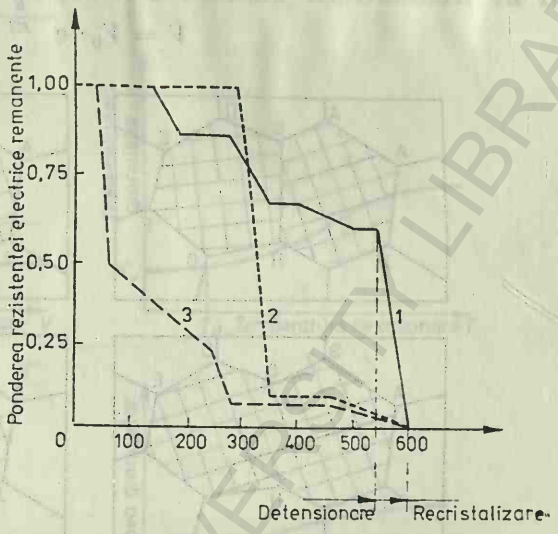
Procesele de detensionare determină o scădere a defectelor punctiforme (Schotky, Frenkel etc.) și o regrupare a dislocațiilor. Detensionarea prezintă un interes mai ales în tehnologia unor metale, modificîndu-le într-o măsură însemnată unele proprietăți fizice, de exemplu cele electrice (fig. VI.10). Proprietățile mecanice ale materialului nu se modifică mult în această etapă (fig. VI.9).

Recristalizarea (denumită și recristalizarea primară) constă și se caracterizează printr-un proces de formare a unor cristalite noi, proces care determină o micșorare a densității dislocațiilor din sistem.

Forța motrică a procesului (p) este asigurată de dislocațiile din sistem, densitatea cărora depinde de deformarea plastică la care a fost expus în prealabil.

$$p = \Delta N \cdot E_2$$

în care: N — densitatea dislocațiilor, E_2 — energia liniară a dislocațiilor. Pentru o modificare a densității dislocațiilor $\Delta N = 10^9, \ldots, 10^{12}$ corespunde o forță motrică de aproximativ $10^5 \ldots 10^8$ dyn·cm^{-2}.



VI.10. Variația rezistenței electrice remanente a unei probe de cupru, în urma recristalizării, care în prealabil a fost deformată mecanic (1), încălzită și răcită brusc (2), respectiv iradiată (3).

Mărimea D a cristalitelor noi formate este într-un proces izoterm, direct proporțională cu timpul de activare termică:

$$D = G(t - t_0)$$

în care: G — viteza de creștere a noilor cristale, t — timpul de recristalizare, t_0 — perioada de inducție.

Perioada de inducție corespunde formării (creșterii) germenilor de cristalizare care, pentru a putea asigura creșterea propriu-zisă a noilor cristale, trebuie să atingă o anumită dimensiune critică minimă. Viteza acestui proces crește rapid cu temperatura:

$$\frac{dN}{dt} = N_0 \cdot e^{-\frac{E_N}{RT}}$$

în care: N — numărul centrelor de cristalizare cu dimensiunea minimă necesară pentru creșterea cristalitului, E_N — energia de activare necesară.

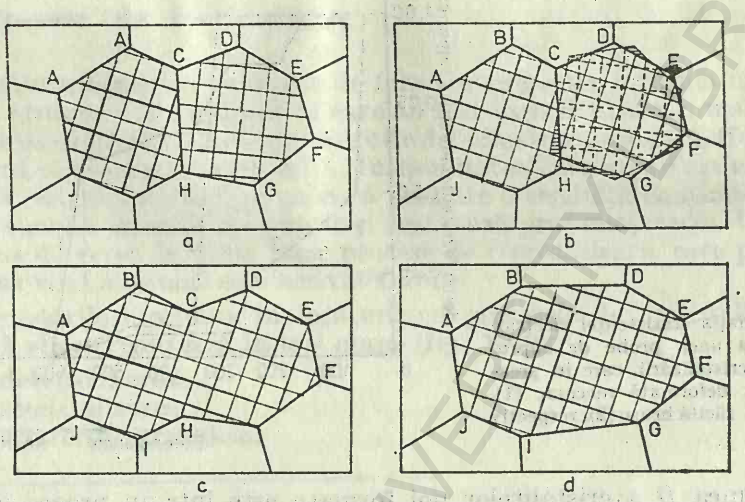
Formarea germenilor de cristalizare, necesari pentru desfășurarea unui proces de recristalizare primară, se bazează în primul rînd pe unirea a două sau mai multe cristalite mici, printr-un mecanism de reașezare a lor (fig. VI.11).

Mecanismul se bazează pe transmiterea dislocațiilor cristalitelor și astfel pe micșorarea diferenței de orientare α care există între două cristalite învecinate, diferență care depinde (fig. VI.12) de distanța dislocațiilor (d) și de parametrul de rețea (a); $\alpha \cong \sin \alpha = \frac{a}{d}$

Viteza de creștere a cristalelor în condiții izoterme este aproximativ constantă pînă în momentul cînd procesul nu este blocat prin atingerea reciprocă a granulelor. Mecanismul procesului de creștere a cristalelor

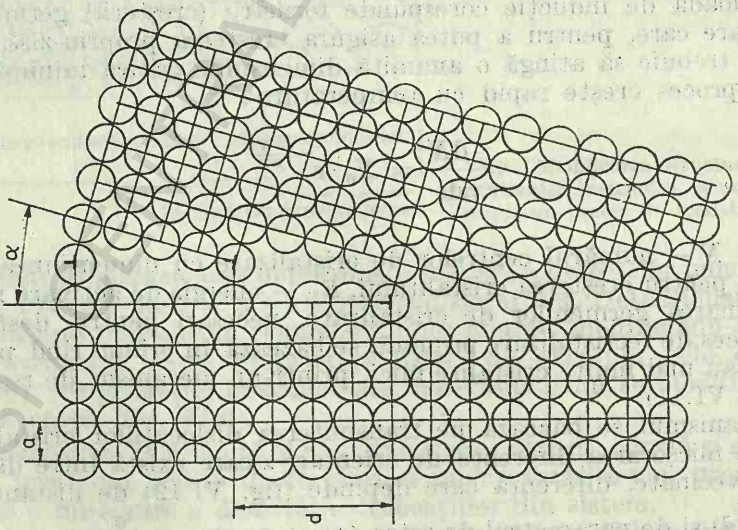
se bazează pe un schimb de poziție al atomilor care se realizează prin salturi la nivelul interfeței între granule. Dependența vitezei procesului de temperatură este dată de o relație tip Arhenius

$$V = V_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$



VI.11. Reprezentare schematică pentru formarea unui germene de cristalizare, prin unirea a două cristalite într-un proces de recristalizare.

în care energia de activare (E) are deobicei o valoare intermediară între aceea pentru un proces de difuzie în volum și de difuzie superficială.

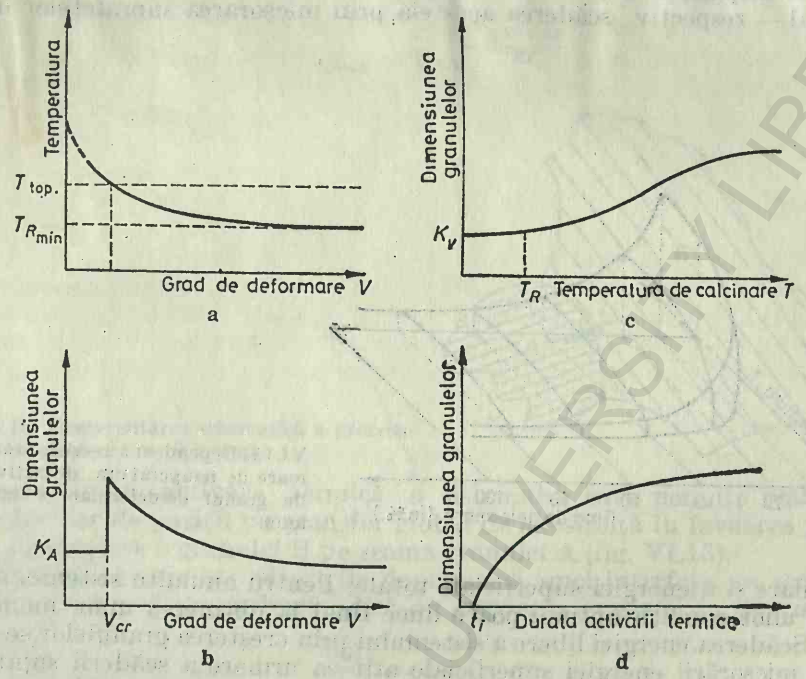


VI.12. Reprezentare schematică a unei dislocații într-o rețea cubică.

Cercetările în legătură cu dependența recristalizării primare de condițiile activării termice a sistemului (temperatură, timp) și starea lui (gradul

de deformare etc.) au dus la concluzii care pot fi formulate pe scurt astfel:

— Cu cît deformarea a fost mai mică (deci excesul de energie înmagazinat în sistem mai mic) temperatura necesară recristalizării va fi mai mare.



VI.13. Dependența temperaturii de recristalizare de gradul de deformare al materialului (*a*) respectiv a dimensiunii granulelor (cristalelor) în funcție de: *b*) gradul inițial de deformare al materialului, *c*) temperatura de activare și *d*) durata activării termice: T_{top} — temperatura de topire; $T_{R_{min}}$ — temperatura minimă de recristalizare; V_{cr} — gradul critic de deformare; K_A — dimensiunea granulelor înaintea deformării materialului; K_V — dimensiunea granulelor după deformare; T_R — temperatura de recristalizare; t_i — timpul de inducție a procesului de recristalizare.

— Mărirea duratei activării termice poate compensa într-o anumită măsură scăderea temperaturii de activare.

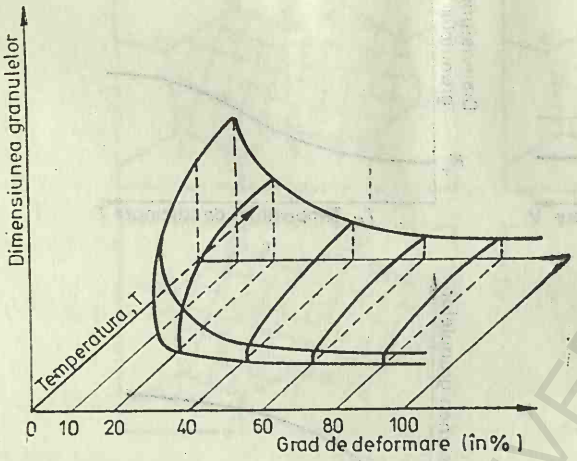
— Dimensiunile granulelor formate depind de mărimea deformației, de dimensiunea inițială a granulelor și de temperatura de recristalizare.

În figurile VI.13 și VI.14, este redată grafic această dependență a procesului de factorii amintiți.

Recristalizarea primară este caracteristică mai ales pentru metale, care în prelucrările lor obișnuite suferă deseori deformări importante. Temperatura minimă de recristalizare ($T_{R_{min.}}$) pentru metale pure este $T_{R_{min.}} = 0{,}4\ T_f$ (T_f = temperatura de topire în K). Pentru aliaje temperatura minimă de recristalizare este mai mare, deoarece deplasarea suprafețelor de separare a cristalelor (vezi creșterea granulelor) este îngreunată prin adaosurile care apar în aliaj.

Creșterea granulelor este un proces de recristalizare care în comparație cu recristalizarea propriu-zisă (recristalizarea primară) realizează

într-un ansamblu fin dispers de cristale o redistribuire a substanței fără formarea unor germeni de cristalizare în sistem. Forța motrică a procesului care duce la creșterea diametrului mediu al cristalelor (desigur pe seama unora din cristalele prezente care își micșorează dimensiunea, de obicei pînă la dispariția lor) este diferența de energie dintre ansamblul inițial și final — respectiv scăderea acesteia prin micșorarea suprafețelor inter-



VI.14. Dependența recristalizării primare de temperatura de activare și de gradul de deformare a materialului.

granulare și a energiei superficiale totale. Pentru anumite sisteme, asigurarea unor condiții optime poate duce final la obținerea unor monocristale. Scăderea energiei libere a sistemului prin creșterea granulelor se datorește micșorării energiei superficiale atît ca urmare a scăderii suprafeței specifice de separare a granulelor cît și datorită creșterii razei granulelor.

$$\Delta F = V \cdot \gamma(1/r_i + 1/r_f)$$

în care: V — volumul molar, γ — energia superficială, r_i și r_f sînt razele medii ale granulelor la începutul și sfîrșitul recristalizării.

Energia potențială mărită a particulelor din stratul superficial duce la un exces de energie, care determină la suprafețe curbate o forță motrică în sensul centrului lor de curbură, care poate fi calculată ca o presiune

$$p = 2\gamma/R$$

în care: γ — energia superficială, R — raza de curbură a suprafeței.

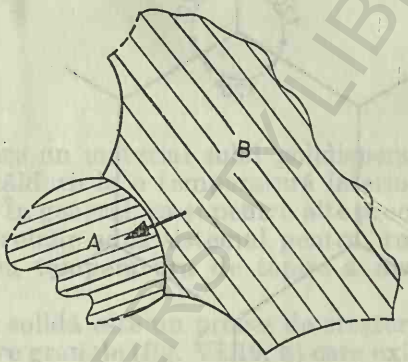
Ordinul de mărime a acestor forțe este de 10^5dyn/cm^2. La contactul a două granule cu energii superficiale diferite are loc printr-un schimb de poziție a particulelor din suprafețele de contact (fig. VI.15) o redistribuire care determină o deplasare a interfeței înspre centrul ei de curbură.

Modificarea energiei potențiale a unei particule printr-un salt de pe suprafața granulei A pe suprafața de separare a granulei B și invers este prezentată schematic în fig. VI.16.

Frecvența salturilor din pozițiile A în pozițiile B și invers poate fi exprimată prin relațiile

$$\nu_{A\to B} = k \cdot e^{-\frac{\Delta E^*}{RT}}$$

$$\nu_{B\to A} = k \cdot e^{-\frac{\Delta E^* + \Delta E}{RT}}$$

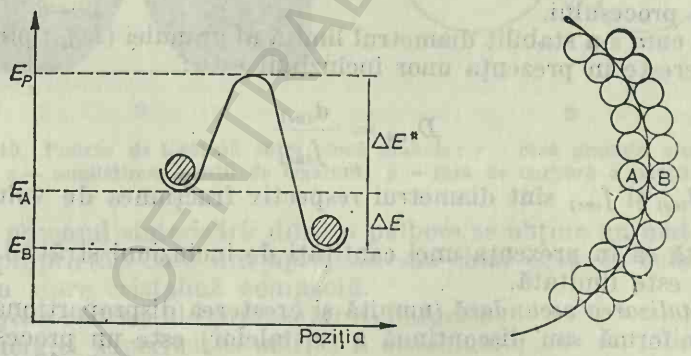


VI.15. Reprezentarea schematică a procesului de creștere a unei granule.

determinînd o activare termică a sistemului care permite realizarea schimburilor de poziții un transfer global de substanță în favoarea procesului de creștere a granulei B pe seama granulei A (fig. VI.15).

În ceea ce privește viteza de deplasare a unei interfețe, ea scade cu creșterea razei ei de curbură adică cu creșterea granulei în dezvoltare

$$\frac{dR}{dt} = k\frac{1}{R}$$



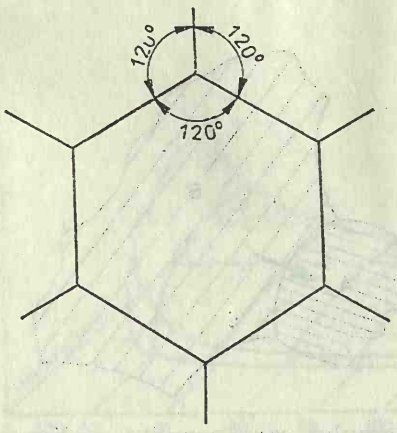
VI.16. Variația energiei potențiale a unei particule printr-un salt de poziție într-un proces de recristalizare (ΔE^* — energia de activare pentru saltul din poziția A în B).

Procesul de creștere a granulelor poate avea loc doar în sisteme policristaline la care interfețele cristalelor nu sînt egale din punct de vedere energetic. În cazul cînd interfețele ajung la o „structură de fagure" (fig. VI.17) pozițiile lor devin stabile prin realizarea unui echilibru al energiilor superficiale din sistem. Interfețele fiind egale din punct de vedere energetic, frecvența schimbului de poziție a particulelor din stratul superficial într-un

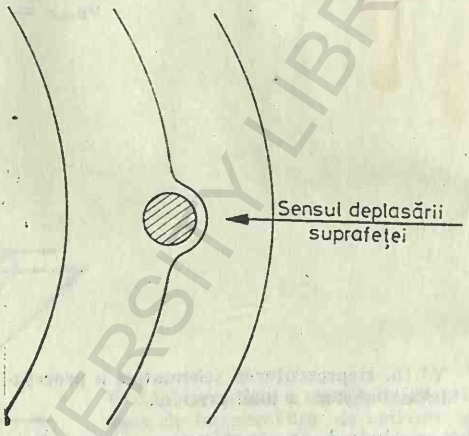
sens devine egală cu cea în sensul opus și creșterea unei granule pe seama celei învecinate nu mai este posibilă.

Incluziuni străine măresc energia necesară mișcării interfețelor între granule și astfel creșterea granulelor este mult îngreunată (fig. VI.18).

Această mărire a energiei necesară deplasării în continuare a interfeței se datorește faptului că atunci cînd interfața vine în contact cu o



VI.17. Interfețe cu o structură de fagure.



VI.18. Modificarea creșterii unei fețe de cristal la contactul cu o incluziune.

incluziune, energia superficială se micșorează proporțional cu mărimea secțiunii transversale a incluziunii. Din acest motiv în prezența unei anumite cantități de incluziuni străine, atunci cînd granula atinge în procesul recristalizării o anumită dimensiune, forța motrică a procesului care depinde de energia superficială nu mai poate asigura desfășurarea în continuare a procesului.

După cum s-a stabilit diametrul limită al granulei (D_{lim}) pînă la care ea poate crește în prezența unor incluziuni este:

$$D_{lim} = \frac{d_{incl}}{f_{incl}}$$

în care: d_{incl} și f_{incl} sînt diametrul respectiv fracțiunea de volum a incluziunii.

Rezultă că în prezența unei cantități de incluziuni străine creșterea granulelor este limitată.

Recristalizarea secundară (numită și creșterea disproporțională, anormală, neuniformă sau discontinuă a cristalelor) este un proces care se caracterizează printr-o creștere exagerată a unor granule din sistemul policristalin. Cristalele care cresc anormal în comparație cu restul cristalelor în creștere sînt cristale cu un număr mare de fețe și curburi pronunțate. Viteza de creștere fiind invers proporțională cu raza de curbură a interfețelor, aceste granule prezintă o viteză de creștere mărită.

Totodată, forța motrică a procesului fiind variația energiei libere (ΔF) a sistemului prin procesul de recristalizare

$$\Delta F = \gamma \cdot V \cdot \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

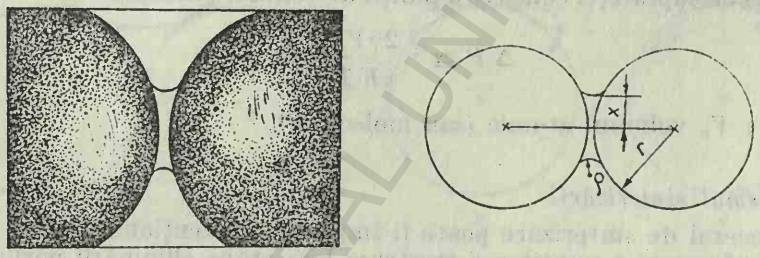
(în care: γ = energia superficială, V = volumul molar, r_1 și r_2 razele de curbură ale interfețelor granulelor) în prezența unor incluziuni, în comparație cu granulele care prin atingerea D_{lim} sînt stopate în creșterea lor, aceste granule cu o curbură pronunțată a fețelor pot crește mai departe.

În mase ceramice și alte sisteme materiale, recristalizarea secundară este de obicei nedorită deoarece determină o micșorare a rezistenței mecanice prin apariția tensiunilor interne între granule. În alte cazuri însă (de exemplu la fabricarea unor feriți) ea stă la baza formării unei anumite texturi cu cristale dirijate etc.

VI.3. Sinterizare

Sinterizarea este procesul prin care un material solid polidispers se aglomerează (densifică) sub acțiunea căldurii la o temperatură inferioară celei de început de topire al sistemului. În general, ca și pentru alte procese activate termic, temperatura la care trebuie adus sistemul pentru realizarea sinterizării este proporțională cu temperatura de topire a materialului.

Macroscopic sinterizarea în stare solidă este un proces de creștere a diametrului secțiunilor de contact dintre granule (fig. VI.19. a) care există între particulele unui material pulverulent datorită forțelor de adeziune, sau care se formează în timpul unui tratament termic.



a b

VI.19. Puncte de legătură între două granule: r — raza granulei sferice; x — semilățimea punții de legătură, ρ — raza de curbură a punții.

Prin procesul sinterizării dintr-o pulbere se obține un material compact, cu proprietăți care sînt apropiate sau chiar egale cu cele ale materialului în stare cristalină compactă.

Energiile motrice ale procesului se datoresc:

— energiei superficiale mărite a sistemului;

— energiei mărite a sistemului datorită defectelor în rețea și în vecinătatea suprafețelor curbate ale granulelor;

— energiei mărite a sistemului datorită existenței unor tensiuni care derivă din forma curbată a suprafețelor de separare ale granulelor.

a. Sub acțiunea energiei superficiale γ există la nivelul unei suprafețe concave cu raza de curbură ρ a punților de contact (fig. VI. 19.b) o tensiune de întindere:

$$\sigma = \gamma \cdot \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{x} \right)$$

iar la nivelul suprafețelor convexe ale granulelor — o tensiune de compresiune:

$$p = \frac{2\gamma}{r}$$

Dacă aceste tensiuni sînt suficient de mari ele pot determina o creștere a punții de contact prin intermediul unui fluaj plastic sau vîscos al materialului.

b. Datorită dependenței liniare care există între tensiunea de vapori și concentrația lacunelor corpurilor cristaline la temperaturi sub temperatura de topire a materialului, sub suprafețele curbate de separare ale granulelor apare o concentrație modificată a lacunelor față de cea de echilibru C_0 (care corespunde suprafețelor plane). În zona concavă a suprafeței punții de contact rezultă astfel un exces de lacune ΔC:

$$\Delta C = \frac{2\gamma V_0}{\rho KT} C_0$$

în care: V_0 — volumul unei lacune; K — constanta lui Boltzmann; T — temperatura absolută.

c. O relație asemănătoare derivă din ecuația lui Thomson și pentru variația presiunii de vapori ΔP a solidului față de cea de echilibru P_0 (care corespunde unei fețe plane) dacă suprafața de separare este curbată.

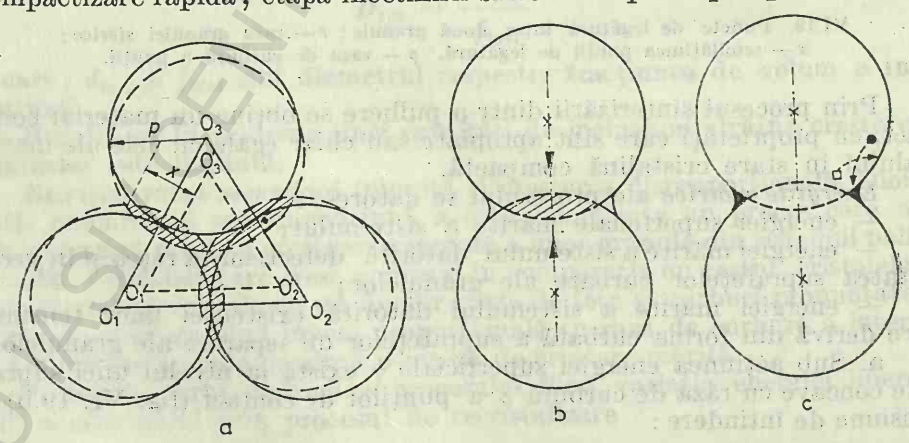
În zona suprafeței concave a punții de contact scăderea este:

$$\Delta P \cong \frac{2\gamma V_0}{\rho KT} P_0$$

în care: V_0 volumul atomic (sau molecular).

Mecanismul sinterizării

Procesul de sinterizare poate fi împărțit convențional în trei etape: etapa de formare a punților și creșterea lor; etapa eliminării porilor și de compactizare rapidă; etapa încetinirii sinterizării pînă aproape de oprirea



VI.20. Reprezentarea schematică a procesului de sinterizare care are loc cu micșorarea volumului specific al materialului (*a*); prin fluaj plastic sau vîscos (*b*) respectiv prin difuzie de volum (*c*).

ei practică (la densitate de 94—95 % din densitatea teoretică a materialului) etapă în care se elimină porozitatea reziduală.

Mecanismele prin care are loc transportul de material care duce la creșterea punților și lichidarea porilor sînt:

— fluaj plastic respectiv vîscos;

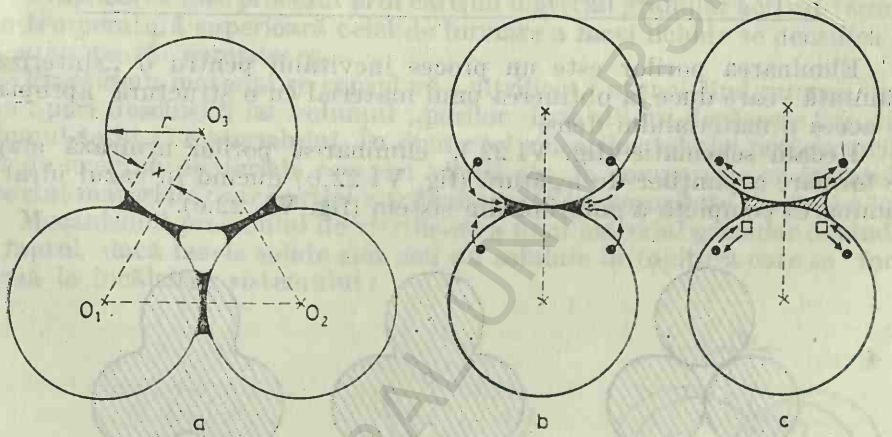
— difuzie de volum;

— sublimare — condensare;

— difuzie superficială (intergranulară).

Mecanismul fluajului plastic sau vîscos (fig. VI. 20.b) respectiv cel al difuziei de volum (fig. VI.20.c) determină pentru materialul care suferă sinterizarea o concomitentă micșorare a volumului specific (fig. VI.20.a)

Mecanismul de sublimare — condensare (fig. VI.21.b) respectiv de



VI.21. Reprezentarea schematică a procesului de sinterizare care are loc fără modificarea volumului specific al materialului (*a*), prin mecanismul de sublimare-condensare (*b*) respectiv prin difuzia superficială (*c*).

difuzie superficială (fig. VI.21.c), implicînd doar o redistribuire a materialului de pe suprafața particulelor, nu provoacă apropierea centrelor particulelor (fig. VI.21.a) și astfel contracția materialului.

Notîndu-se cu: x — lățimea (raza) punții; r — raza particulelor (presupuse sferice echidimensionale) t — timpul; $K_{(T)}$ — constantă pentru temperatura de sinterizare T, a cărei valoare depinde de energia superficială, coeficientul de difuzie, volumul atomic (molecular), tensiunea de vapori etc., cinetica procesului de creștere a punții în condiții izoterme poate fi redat printr-o ecuație de forma:

$$x^m = r^n \cdot K_{(T)} \cdot t$$

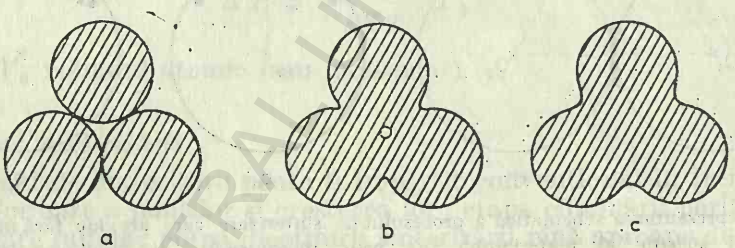
Forma explicită a constantei K_T depinde de natura procesului. Pentru principalele mecanisme de transport al materiei, valorile lui m respectiv n

forma explicită a constantei $K_{(T)}$ sînt :

Mecanismul de transport	m	n	$K_{(T)}$
Fluaj vîscos (plastic)	2	1	$\frac{3 \cdot \gamma}{4\eta}$
Sublimare — desublimare	3	1	$\frac{3\pi \cdot \gamma \cdot p_0 a^3}{\rho K.T} \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{1/2}$
Difuzie de volum	5	2	$\frac{2,5 \cdot \pi^2 \cdot a^3 \cdot D_v \cdot \gamma}{K.T}$
Difuzie superficială	7	3	$\frac{14 \cdot \pi \cdot a^3 \cdot D_s \cdot \gamma}{K.T}$

Eliminarea porilor este un proces inevitabil pentru o „sinterizare înaintată" care duce la obținerea unui material cu o structură apropiată de aceea a materialului dens.

Redată schematic (fig. VI.22.), eliminarea porilor urmează etapei de formare a punților de legătură (fig. VI.22.b) ducînd în cazul ideal la eliminarea completă a golurilor din sistem (fig. VI. 22.c).



VI.22. Reprezentarea schematică a procesului de eliminare a porilor.

Mecanisme de transport care în procesul de sinterizare nu provoacă concomitent cu formarea punților de legătură și o contracție a sistemului nu pot contribui la eliminarea porilor ci doar la modificarea formei lor. Eliminarea porilor poate fi asigurată deci numai prin difuzia de volum, respectiv prin mecanismul de curgere vîscoasă sau acela de deformare plastică la cald. Deoarece curgerea vîscoasă la cald este caracteristică sinterizării sticlelor iar cel de deformare plastică poate avea loc doar în cazul sinterizării sub presiune, pentru solide cristaline în absența presiunii exterioare, eliminarea porilor este un proces bazat, în primul rînd, pe o difuzie de volum.

O importanță deosebită prezintă pentru sinterizarea unui material și procesele de recristalizare (recristalizarea propriu-zisă și creșterea granulelor) posibile în sistem prin activarea lui termică pentru realizarea sinterizării, odată ce porii ajung la o dimensiune la care interfața granulară în deplasarea ei poate trece peste pori și astfel porii sînt înglobați în granulă (recristalizarea secundară; cap. VI.2.).

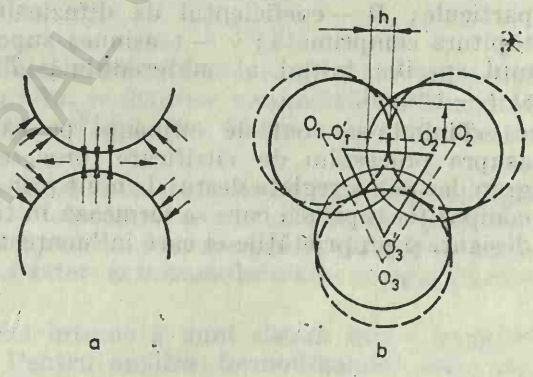
Eliminarea porilor incluși în granule se realizează foarte greu, ceea ce duce practic la o „porozitate reziduală" nedorită. Pentru o sinterizare completă se intervine din acest motiv cu ajutorul unor adaosuri (cu rol de incluziuni) în sensul evitării creșterii granulelor. Această înhibare a creșterii granulelor determină ca porii să rămînă la limitele între granule unde eliminarea lor poate continua pînă la realizarea unei porozități egale cu zero. Folosindu-se la sinterizarea Al_2O_3, la o temperatură ridicată (~1900°C) și într-o atmosferă de gaze difuzabile (H_2 sau O_2) un adaos de ≈0,1 % MgO fin dispersat s-a reușit să se realizeze cu această metodă mase de Al_2O_3 sinterizat complet, neporoase (cu densitate teoretică) care pe lîngă proprietățile excepționale de rezistență mecanică, densitate, refractaritate etc., prezintă și o transparență de peste 90 % în domeniul vizibil.

Vitrificare

Vitrificarea este procesul prin care un material granular activat termic la o temperatură superioară celei de formare a fazei lichide se densifică și își micșorează porozitatea.

Practic un material se consideră „vitrificat" atunci cînd nu mai conține „pori deschiși", iar volumul „porilor închiși" nu depășește 2 % din volumul total al materialului. În domeniul silicaților tehnici porțelanurile sînt de exemplu materiale complet vitrificate, în comparație cu faianțele care sînt materiale doar parțial vitrificate (avînd o porozitate de 8—14 %).

Mecanismul procesului de vitrificare a unui material granular depinde de faptul dacă fazele solide sînt sau nu solubile în topitura care se formează la încălzirea sistemului:



VI.23. Reprezentarea schematică a procesului de vitrificare prin mecanismul de dizolvare-cristalizare (*a*) care determină o apropiere a centrelor granulelor care se sudează (*b*).

a. Vitrificarea sistemelor cu faze solide care sînt insolubile în topitura care apare în sistem la încălzirea lui se realizează la început, odată ce faza lichidă a apărut în sistem, printr-un mecanism de deformare a topiturii care permite o rearanjare a granulelor și totodată o micșorare a porilor sub acțiunea tensiunii superficiale a topiturii. După rearanjarea granulelor densificarea sistemului poate continua printr-o legare a granulelor prin fluaj plastic sau vîscos.

b. La sisteme în care topitura formată la încălzire are o acțiune solubilizantă asupra granulelor procesul de vitrificare continuă, după etapa rearanjării granulelor prin deformarea fazei lichide, printr-un mecanism de solubilizare și de recristalizare a fazelor solide.

Procesul de dizolvare — cristalizare se realizează datorită creşterii solubilităţii solidului în lichidul comprimat între feţele de contact ale granulelor datorită unei presiuni derivată din cea capilară. Prin dizolvarea granulelor în zonele de contact, apare în faza lichidă un gradient de concentraţie care duce la un proces de difuzie al materialului dizolvat prin filmul topiturii în masa ei (fig. VI.23.a) unde printr-o suprasaturare are loc un proces de cristalizare. Întregul mecanism determină o apropiere a centrelor granulelor (fig. VI.23.b) şi astfel o densificare a sistemului.

În această etapă cinetica procesului de vitrificare poate fi redată după W. D. Kingery printr-o relaţie de forma :

$$\frac{\Delta V}{V_0} = A \cdot t^{1/3}$$

în care t este timpul şi A o constantă care ţine cont de natura sistemului şi condiţiile de lucru. Valoarea ei este determinată de solubilitatea fazei solide în topitura care se formează în timpul vitrificării, de dimensiunile şi forma granulelor, de coeficientul de difuzie, de temperatura de vitrificare etc.

În funcţie de semilăţimea punţilor x care se formează în timpul procesului între granule, cinetica este dată de relaţia :

$$\frac{x^6}{r^2} = \frac{k \cdot \rho \cdot D \cdot C_0 \cdot \gamma \cdot V_0}{RT} \cdot t$$

în care : r — raza granulelor; x — grosimea peliculei de lichid dintre particule; D — coeficientul de difuzie; C_0 — concentraţia solidului în topitura comprimată; γ — tensiunea superficială a topiturii; V_0 — volumul specific iniţial al materialului; T — temperatura de vitrificare; şi t — timpul.

Ţinîndu-se cont de influenţa pe care o prezintă natura topiturii asupra procesului de vitrificare, procesele de vitrificare ale sistemului granular pot fi reglate destul de mult prin adaosuri adecvate care modifică compoziţia topiturii care se formează în timpul procesului şi concomitent, desigur, şi proprietăţile ei care influenţează procesul de vitrifiere.

BCU IAŞI / CENTRUL UNIVERSITY LIBRARY

VII. TRANSFORMĂRI ÎN STARE SOLIDĂ*

VII.1. Factori termodinamici care condiționează reactivitatea solidelor

Reacțiile chimice ale corpurilor în stare solidă au fost cercetate pentru prima dată de către J. H. Van't Hoff, spre sfîrșitul secolului trecut. Bazele studiului termodinamic al acestor reacții au fost puse de G. Tamann în deceniul al 3-lea al secolului nostru. Lucrările clasice din acest domeniu stabilesc că reacțiile chimice dintre două faze solide evoluează în sensul în care se degajă căldură, iar starea de echilibru chimic este rareori atinsă și numai sub anumite condiții. Termodinamica modernă aplică la tratarea reactivității solidelor aceleași mărimi și legi fundamentale ca la substanțele gazoase sau lichide. Autorii consideră drept utilă o succintă trecere în revistă a acestor noțiuni, o dată cu factorii specifici care influențează asupra lor în cazul substanțelor solide cristaline sau amorfe.

VII.1.1. Noțiuni fundamentale

Întrucît termodinamica chimică studiază fenomenele la care un sistem trece dintr-o stare energetică în alta, se definesc parametrii fundamentali ai termodinamicii în raport cu variația de energie aferentă acestor fenomene.

Energia internă. Energia internă U a unui sistem cuprinde energia tuturor formelor de mișcare și interacțiune a particulelor componente: energia de translație și de rotație a moleculelor, energia de vibrație a atomilor sau ionilor, energia legăturilor inter- și intramoleculare, energia stărilor electronice etc.

Valoarea absolută a energiei interne a unui sistem într-o anumită stare U_1 nu se poate evalua. Pentru analiza termodinamică este însă suficientă măsurarea variației ΔU la trecerea sistemului într-o altă stare energetică U_2:

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

Această variație totală a energiei sistemului se datorește transferului de energie între sistem și mediul ambiant, acest transfer putînd avea loc cu sau fără modificarea parametrilor exteriori (presiune, volum). În primul

* Capitol redactat în colaborare cu Dr. Ing. M. ENACHE.

caz, prin modificarea presiunii sau a volumului, sistemul va efectua un lucru mecanic, L, o dată cu transferul cantității de căldură Q. Astfel vom avea:

$$\Delta U = Q - L$$

ecuație ce constituie una din expresiile generale a principiului I al termodinamicii, adică a legii conservării energiei.

În cazul proceselor izocore, variația energiei interne este egală cu căldura schimbată.

$$\Delta U = Q$$

Căldura schimbată, numită și căldură de reacție sau de transformare, poate fi negativă, dacă în aceste condiții sistemul cedează energie ($U_2 < U_1$ și $\Delta U < 0$), transformarea numindu-se exotermă. Dacă sistemul absoarbe căldură de la mediul ambiant ($U_2 > U_1$ și $\Delta U > 0$) vorbim de o transformare endotermă.

Entalpia. Dacă la o transformare izobară a unui sistem, acesta își modifică volumul cu ΔV, sistemul suferă o micșorare a energiei interne datorită efectuării lucrului mecanic $L = p \cdot \Delta V$. Astfel vom avea:

$$\Delta U = Q_p - p \cdot \Delta V$$

Se notează $Q_p = \Delta H = H_2 - H_1$, iar funcția:

$$H = U + p \cdot V,$$

numită entalpia sistemului, reprezintă însumarea energiei interne cu lucrul necesar ocupării de către sistem a volumului său propriu la presiune constantă.

La fel ca energia internă, entalpia este o funcție de stare, deci variația ei este univoc determinată de starea inițială și cea finală a sistemului. De regulă entalpia se exprimă în kcal/mol sau kJ/mol. La o reacție chimică variația entalpiei va fi atunci funcție de numărul de moli al fiecărui partener de reacție.

$$\Delta H = \sum n_p H_p - \sum n_r H_r$$

unde n_p și H_p sînt numărul de moli, respectiv entalpia produșilor de reacție, iar n_r și H_r au aceleași semnificații pentru reactanți. La o reacție exotermă avem $\Delta H < 0$, la o reacție endotermă $\Delta H > 0$.

Variația cu temperatura a entalpiei unei componente este dată de relația:

$$H_{T_2} = H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_p \, dT$$

unde H_{T_1} și H_{T_2} sînt entalpiile la cele două temperaturi T_1 respectiv T_2 și C_p este capacitatea calorică molară la presiunea constantă.

Capacitățile calorice molare sau căldurile molare variază la rîndul lor cu temperatura. Pentru majoritatea solidelor, această dependență de

temperatură se poate exprima prin expresii empirice de forma:

$$C_p = a + bT + cT^{-2}$$

Valorile numerice ale coeficienților a,b și c pentru unele solide mai importante sînt date în tabelul 1.

Valorile absolute ale entalpiilor compușilor chimici nu pot fi măsurate. În calculele practice se ia în considerare valoarea căldurii de formare a substanțelor.

Căldura de formare. Variația de entalpie a unui sistem la sinteza unui mol de substanță din elementele componente este definită drept entalpia de formare sau căldură de formare a substanței respective. Convențional căldura de formare a elementelor este considerată zero.

Întrucît căldura de formare depinde de condițiile în care se găsește substanța, în scopul utilizării lor în calcul se iau în considerație valorile entalpiilor de formare în starea standard, la temperatura de 298 K și la presiunea de 1 atm.

Dacă o substanță există sub forma mai multor modificații polimorfe, ca stare standard se alege forma cea mai stabilă. Entalpiile de formare standard se notează prin ΔH^0_{298}; valori numerice pentru solide mai importante sînt cuprinse în tabelul 1. În funcție de valoarea căldurii de formare a diferitelor substanțe, se poate aprecia stabilitatea lor: o substanță este cu atît mai stabilă cu cît entalpia ei de formare este în sens algebric mai mică.

Legea lui Hess. După cum s-a arătat, entalpia este o funcție de stare a sistemului și variațiile ei nu depind de drumul unui proces ci numai de starea inițială și cea finală a sistemului. Prin urmare și căldura de reacție, atît la presiune constantă cît și la volum constant, nu depinde de faptul că o reacție are loc în una sau mai multe trepte, adică nu depinde de traseul parcurs ci numai de starea inițială și cea finală a sistemului. În aceasta constă formularea legii lui G. I. Hess, lege care permite calculul unor călduri de reacție prin intermediul efectelor termice ale altor reacții. Acest mod de calcul devine deosebit de important la acele călduri de reacții, la care determinarea experimentală ar fi foarte dificilă. Cu ajutorul legii lui Hess, orice căldură de reacție poate fi calculată ca diferență dintre suma algebrică a entalpiilor de formare a produșilor de reacție și suma algebrică a entalpiilor de formare a reactanților. În mod analog se pot calcula călduri de transformare polimorfe, de topire, de dizolvare etc.

Ecuația lui Kirchhoff: Dependența de temperatură a căldurii de reacție a fost studiată de G. Kirchhoff. Într-un sistem izolat, căldura de reacție $\Delta H = Q_p$ este de fapt diferența dintre suma conținuturilor calorice a produșilor de reacție și cea a compușilor inițiali. Dacă se notează cu ΔH_1 și ΔH_2 căldurile de reacție izoterme la două temperaturi T_1 și T_2, atunci ecuația lui Kirchhoff va fi de forma:

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \cdot dT$$

unde:

$$\Delta C_p = \sum C_{pp} - \sum C_{pr}$$

Tabelul VII·1

Date termodinamice standard şi călduri molare pentru unele solide cu importanţă tehnică

Compus	Căldura de formare $-\Delta H^0_{298}$ (kcal/mol)	Entropia S^0_{298} $\left(\frac{\text{cal}}{\text{grd} \cdot \text{mol}}\right)$	Entalpia liberă de formare $-\Delta G^0_{298}$ (kcal/mol)	Căldura molară, $C_p = f(T)$			
				a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	Domeniul de temperatură (K)
1	2	3	4	5	6	7	8
α-Al_2O_3	399,09	12,186	376,77	27,43	3,06	−8,47	298...1800
γ-Al_2O_3	384,84	—	—	16,37	1,1	—	—
$Al(OH)_3$	304,2	—	271,9	—	—	—	—
$Al_2O_3 \cdot SiO_2$	642,2	22,3	607,8	46,24	—	−12,53	298...1600
$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	1804	60	1712,5	84,22	20	−25	—
$Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$ (metacaolinit)	767,5	—	719,41	54,85	8,8	−3,48	—
$Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O$	964,94	40,5	883	57,47	35,3	−7,87	—
$Al_2(SO_4)_3$	820,98	57,2	738,99	88,09	14,8	−27,12	—
B_2O_3	306,1	—	—	13,63	17,45	−3,86	298...T_{top}
$BaCO_3$	291,3	26,8	272,2	20,77	11,7	−2,86	—
BaO	133,4	16,8	126,3	12,74	1,04	−1,984	298...1 270
$Ba(OH)_2$	226,2	—	—	—	—	—	—
$BaO \cdot SiO_2$	365,3	26,8	—	—	—	—	—
$2BaO \cdot SiO_2$	518,2	43,5	—	—	—	—	—
$BaSO_4$	350,2	31,6	—	33,8	—	−8,43	298...1 300
BaO	143,1	3,4	—	8,45	4	−3,17	298...1 200
$2\,BeO \cdot SiO_2$	503,6	—	—	—	—	—	—
$CaCO_3$ (calcit)	288,45	22,2	268,78	24,98	5,24	−6,2	298...1 200
$CaCO_3$ (aragonit)	288,49	21,2	269,53	24,98	5,24	−6,4	298...1 200
$CaCO_3 \cdot MgCO_3$	556	—	514,5	37,33	19,24	−5,16	—
CaF_2	290,3	16,46	277,7	14,3	7,28	0,46	—
CaO	151,9	9,5	144,4	11,67	1,08	−1,56	298...1 800
$CaO \cdot Al_2O_3$	554,8	27,3	526,8	36,10	5,96	−7,96	—
$3\,CaO \cdot Al_2O_3$	850	49,1	807	62,28	4,58	−12,01	—
$12\,CaO \cdot 7\,Al_2O_3$	4630,5	249,7	4400,2	301,96	65,5	−55,3	—
$CaO \cdot 2\,Al_2O_3$	—	42,5	—	66,09	5,48	−17,8	—
$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$	—	48,4	—	64,42	13,7	−16,89	298...1 700
$2\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$	933,2	—	—	53,73	17,68	−0,89	298...1 600
$4\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	1211	—	—	—	—	—	—
$CaO \cdot Fe_2O_3$	398	34,7	—	39,42	4,79	−3,06	298...1510

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITARĂ

Tabelul VIII. *1. (continuare)*

1	2	3	4	5	6	7	8
$2\ CaO \cdot Fe_2O_3$	507,7	45,1	—	59,24	—	−11,68	298...1 750
$Ca(OH)_2$	235,8	18,2	214,33	19,79	10,45	− 2,94	—
$CaO \cdot MgO \cdot 2\ SiO_2$	—	34,2	—	52,87	7,84	−15,74	298...1 600
β-$CaO \cdot SiO_2$	378,6	19,6	358,2	26,64	3,6	−6,52	298...1 450
α-$CaO \cdot SiO_2$	377,4	2,90	357,4	25,85	3,94	−5,65	298...1 700
β-$2\ CaO \cdot SiO_2$	538	30,5	512,7	34,87	9,74	−6,26	298...1 800
γ-$2\ CaO \cdot SiO_2$	539	28,8	513,7	27,16	19,6	—	298...948
$3\ CaO \cdot SiO_2$	688,1	40,3	653,4	49,85	8,62	−10,15	298...1 800
$3\ CaO \cdot 2\ SiO_2$	914,02	50,4	864,12	64	9,05	−16,6	—
α-$CaO \cdot TiO_2$	—	22,4	—	30,47	1,36	−6,69	298...1 530
$CaSO_4$	342,42	25,5	315,56	18,52	21,97	−1,568	—
$CaSO_4 \cdot 0{,}5\ H_2O$	375,97	32,1	342,78	—	—	—	—
$CaSO_4 \cdot 2\ H_2O$	438,06	46,36	429,19	—	—	—	—
Cr_2O_3	269,7	19,4	250,2	28,53	2,2	−3,74	298...1 800
$FeCO_3$	178	22,2	161,06	11,63	26,8	—	298... 885
FeO	63,7	14,2	58,4	12,38	1,62	−0,38	298...1 200
Fe_2O_3	196,5	21,5	177,4	23,49	18,6	−3,55	298... 950
Fe_3O_4	267,9	35	242,9	39,92	18,86	−10,01	298...1100
$Fe(OH)_3$	197	23	166	—	—	—	—
$FeO \cdot SiO_2$	276	—	257	—	—	—	—
$2\ FeO \cdot SiO_2$	346	34,7	—	—	—	—	—
$FeSO_4$	220,5	27,6	198,3	36,51	9,36	−6,7	298...1 490
$FeTiO_3$	288,5	25,3	268,9	—	—	—	—
Fe_2TiO_4	—	39	—	27,87	4,36	−4,79	298...1 640
H_3BO_3	260,2	21,41	230,2	33,34	15,08	−3,4	298...1 600
K_2O	86,4	23,5	46,2	—	—	—	—
$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4\ SiO_2$	1406,4	—	—	—	—	—	—
$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6\ SiO_2$	1816	—	—	—	—	—	—
KOH	101,78	14,2	89,5	—	—	—	—
K_2SiF_2	671	54,7	651	—	—	—	—
K_2SO_4	342,66	42	314,63	—	—	—	—
Li_2CO_3	290,54	21,6	270,66	28,77	23,8	−4,26	298... 856
LiF	146,3	8,5	—	—	—	—	—
LiO_2	142,4	9,1	133,9	9,14	5,19	—	298...T_{top}
$MgAl_2O_4$	—	19,25	—	14,9	5,7	—	298...1 200
$MgCl_2$	153,4	21,4	141,57	36,8	6,4	−9,78	298...1 800
$MgCO_3$	266	15,7	246	18,9	1,42	−2,06	298... 927
				18,62	13,8	−4,16	298... 750

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Compus	Căldura de formare $-\Delta H^0_{298}$ (kcal/mol)	Entropia S^0_{298} $\left(\frac{\text{cal}}{\text{grd} \cdot \text{mol}}\right)$	Entalpia liberă de formare $-\Delta G^0_{298}$ (kcal/mol)	Căldura molară $C_p = f(T)$			
				a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	Domeniul de temperatură (K)
1	2	3	4	5	6	7	8
$MgCr_2O_4$	418,54	25,3	—	—	—	—	—
MgO	143,84	6,4	136,13	10,18	1,74	−1,48	298...2 100
$Mg(OH)_2$	221	15,09	199,27	10,4	27	—	273... 500
$MgO \cdot SiO_2$	357,9	16,2	337,2	24,5	4,74	−6,28	298...1 600
$2\ MgO \cdot SiO_2$	508,2	22,7	479,8	35,81	6,54	−8,52	298...1 803
$MgSO_4$	305,5	21,9	280,5	—	—	—	—
$MnCO_3$	213,9	20,5	195,4	21,99	9,3	−4,69	298... 700
MnO_2	124,2	12,7	111,1	16,6	2,44	−3,88	298... 780
$MnO \cdot SiO_2$	303,3	21,3	—	26,42	3,88	−6,16	298...1 500
$2\ MnO \cdot SnO_2$	401,2	—	—	—	—	—	—
Na_3AlF_2	759,6	—	—	—	—	—	—
$NaAlSi_3O_8$	—	49,2	—	65,49	10,48	−18,94	298...1 400
$NaAlSiO_4$	—	29,1	—	—	—	—	—
NaCl	98,232	17,3	91,785	10,98	3,9	—	298...1 073
Na_2CO_3	270,3	32,5	250,4	13,98	54,4	−3,125	298... 500
NaF	136,4	13,1	—	9,66	4,5	—	298...T_{top}
Na_2O	99,4	17,4	90	15,7	5,4	—	298...1 200
$Na_2O \cdot B_2O_3$	471,8	—	—	—	—	—	—
$Na_2O \cdot 4\ B_2O_3$	1413,2	—	—	—	—	—	—
NaOH	101,99	12,5	90,1	19,2	—	—	298... 593
$Na_2O \cdot SiO_2$	363	27,2	342,2	31,14	9,6	−6,47	298...1 360
Na_2SiF_6	667	51,3	610,4	—	—	—	—
Na_2SO_4	331,46	32,9	302,52	—	—	—	—
$PbCO_3$	167,3	31,3	149,7	12,39	28,6	—	298... 800
PbO	52,4	16,2	45,25	10,6	4	—	298... 900
PbO_2	66,1	18,3	—	12,7	7,8	—	298...1 000
Pb_3O_4	175,6	50,5	—	—	—	—	—
$Pn(OH)_2$	123	21	100,6	—	—	—	—
$PbO \cdot SiO_2$	258,8	27	239	—	—	—	—
$2\ PbO \cdot SiO_2$	312,7	43	285,7	—	—	—	—
$PbSO_4$	219,5	35,2	193,9	10,96	31	−4,2	298...1 100

Tabelul VII. 1. (continuare)

1	2	3	4	5	6	7	8
SiC	26,7	3,935	26,1	8,93	3	−3,07	298...1 700
SiF_4	370	68	360	22,95	2,65	−4,72	298...2 000
Si_3N_4	179,3	22,4	154,7	16,83	23,6	—	298... 900
SiO_2 (α-cuarț)	—	—	—	14,41	1,94	—	298...2 000
SiO_2 (β-cuarț)	205,4	10	192,4	11,22	8,2	−2,7	298... 848
SiO_2(β-tridimit)	204,8	10,4	191,9	3,27	24,8	—	298... 390
SiO_2 (α-tridimit)	—	—	—	13,64	2,64	—	390...2 000
SiO_2 (β-cristobalit)	205	10,19	192,1	4,28	21,06	—	198... 523
SiO_2 (α-cristobalit)	—	—	—	14,7	2,04	—	298...2 000
SiO_2 (sticlă)	202,5	11,2	190,9	13,38	3,68	−3,45	298...2 000
$SnCl_2$	83,6	29,3	72,2	16,2	9,26	—	273... 520
$SnCl_4$	130,3	61,8	113,3	25,57	0,2	−1,87	298...1 000
SnO_2	138,3	12,5	124,2	17,66	2,4	−5,16	298...1 500
α-$SrCO_3$	281,2	23,2	271,9	21,42	8,56	−3,396	298...1 197
SrO	141,1	13	138,8	12,34	1,12	−1,806	298...1 270
$SrO \cdot SiO_2$	377,74	22,5	—	—	—	—	—
$2\ SrO \cdot SiO_2$	537,64	43	—	—	—	—	—
$SrTiO_3$	—	—	—	28,23	2,04	−4,58	298...1 800
ThO_2	293,2	15,6	296	15,84	2,88	1,6	298...1 800
TiO_2 (rutil)	225,5	12	—	17,97	0,28	−4,35	298...1 800
TiO_2 (anatas)	—	—	—	17,83	0,5	−4,23	298...1 300
V_2O_5	380,6	31,3	—	46,54	−3,9	−13,22	298...T_{top}
$ZnCO_3$	194,2	19,7	174,8	9,3	33	—	—
ZnO	83,17	10,5	76,05	11,71	1,22	−2,18	298...1 600
$Zn(OH)_2$	153,5	19,9	132,6	—	—	—	—
$ZnO \cdot SiO_2$	294,6	21,4	274,8	—	—	—	—
$2\ ZnO \cdot SiO_2$	378,74	31,4	—	—	—	—	—
$ZnSO_4$	233,9	29,8	208,3	16,07	20,8	—	298...1 000
Zn_2TiO_3	—	32,8	—	39,82	5,54	−7,69	298...1 800
α-ZrO_2	258,2	12,04	244,4	16,64	1,8	−3,36	298...1 478
$ZrSiO_4$	—	20,2	—	31,48	3,92	−8 08	298...1 800

adică, diferența dintre sumele căldurilor molare a produșilor de reacție și a reactanților, deci variația totală a căldurii molare a sistemului în decursul reacției.

Dacă se pornește de la o căldură de reacție dată în literatură pentru condiții standard, ΔH^0_{298}, valoarea ΔH^0_T la temperatura T și presiunea de 1 atm, se determină cu relația:

$$\Delta H^0_T = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C_p \mathrm{d}T$$

Entropia. Principiul I a termodinamicii, definit prin funcțiile U și H nu permite decît întocmirea unor bilanțuri energetice asupra unor procese, fără a da indicații cu privire la posibilitatea desfășurării sau sensul proceselor. Deși multă vreme s-a crezut că toate reacțiile în care $\Delta H < 0$ sînt reacții spontane, întrucît ele conduc sistemul de la o stare de energie mai ridicată la o stare de energie mai scăzută, cu timpul a devenit evident faptul că variația de entalpie nu este singurul factor care determină spontaneitatea unei reacții chimice. Trebuia definită o funcție care să exprime conținutul principiului II al termodinamicii conform căruia într-un sistem izolat procesele spontane se desfășoară într-un singur sens. Deoarece procesele naturale sau spontane au un sens bine definit, pentru aceste procese variația funcției căutate trebuie să aibă întotdeauna același sens.

C. Clausius a introdus în termodinamică această nouă funcție, numită entropie și notată cu S. Diferențiala acestei funcții este dată de:

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}Q}{T}$$

în care $\mathrm{d}Q$ este cantitatea infinitezimală de căldură absorbită sau cedată într-un proces reversibil. Entropia este o proprietate a materiei, caracteristică fiecărui sistem izolat într-o anumită stare. Cu cît entropia unei stări este mai mare, cu atît probabilitatea ca sistemul să existe în această stare este mai mare. Entropia este o măsură a gradului de dezordine internă a unui sistem și caracterizează cantitatea de energie depreciată, raportată la 1 grd. La corpurile cristaline, entropia poate fi privită ca o măsură logaritmică a devierii structurii reale de la aranjamentul ideal al particulelor.

În cazul unui proces izoterm reversibil, variația entropiei este egală cu cantitatea de căldură schimbată raportată la temperatura de desfășurare a procesului.

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

Pentru un proces reversibil care se desfășoară într-un sistem izolat, în condiții adiabatice, cînd schimbul de căldură nu are loc, variația entropiei este egală cu zero:

$$\Delta S = 0$$

Această relație constituie și criteriul echilibrului termodinamic.

În cazul proceselor izoterme reversibile, între variația entropiei și căldura schimbată avem inegalitatea:

$$\Delta S > \frac{Q}{T}$$

în timp ce pentru un proces adiabatic:

$$\Delta S > 0$$

Într-un sistem izolat, variația entropiei constituie măsura ireversibilității proceselor. Cu cît variația de entropie este mai mare, respectiv cu cît entropia stării finale este mai mare decît a celei inițiale, cu atit posibilitatea de evoluție a sistemului este mai mare. Cînd procesul ireversibil a dus sistemul izolat pînă la stadiul de echilibru, entropia sistemului devine maximă, iar variația ei egală cu zero. Prin urmare, entropia și variația ei constituie un criteriu prin intermediul căruia se poate stabili sensul de evoluție al unui sistem și totodată un criteriu al stării de echilibru în sistemul izolat.

În sisteme neizolate sau chiar în unele părți ale sistemului izolat se pot desfășura și procese care nu respectă condiția impusă, adică procese cu scăderea locală a entropiei. Niciodată însă, într-un sistem izolat, nu se poate desfășura spontan un proces al cărui rezultat să fie scăderea entropiei sistemului.

Principiul entropiei se limitează exclusiv la studiul sistemelor termodinamice. Acest principiu nu se poate aplica nici microsistemelor și nici nu se poate extinde la scara cosmică.

Variația entropiei cu temperatura. În conformitate cu postulatul lui M. Planck:

$$\lim_{T \to 0} S = 0$$

în apropierea punctului de zero absolut, entropia cristalelor ideale și pure devine egală cu zero, iar în orice altă stare a corpurilor, entropia este o mărime pozitivă. La o temperatură dată și presiune constantă, entropia unui mol de substanță se calculează cu relația:

$$S_T = \int_0^T \frac{C_p}{T} \cdot \mathrm{d}T$$

În literatură se dau valori standard pentru entropiile substanțelor, exprimate în cal/grd · mol sau J/grd · mol. Cu ajutorul acestor valori, S^0_{298}, entropia unei faze la temperatura T, în absența unor transformări, se calculează din:

$$S_T = S^0_{298} + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} \cdot \mathrm{d}T$$

Entropia transformărilor în stare solidă

În cazul unor transformări de fază reversibile, la temperatura de transformare se instalează un echilibru termodinamic iar la ridicarea sau

coborîrea temperaturii, echilibrul se va deplasa într-un sens sau altul. Entropia transformării, ΔS, se poate calcula din entalpia de transformare, ΔH, cu relația :

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

unde T este temperatura la care fazele se găsesc în echilibru, adică temperatura de transformare.

Pentru o transformare ireversibilă, variația entropiei se poate calcula prin intermediul entropiilor standard :

$$\Delta S^0_{298} = \sum n_p S^0_p - \sum n_r S^0_r$$

unde n_p și S^0_p sînt numărul de moli, respectiv entropia produșilor de reacție, n_r și S^0_r avînd aceleași semnificații pentru reactanți. La temperatura T, entropia de transformare ΔS^0_T se poate calcula din :

$$\Delta S^0_T = \Delta S^0_{298} + \int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p}{T} \cdot \mathrm{d}T$$

unde ΔC_p are semnificația menționată mai sus.

Entalpia liberă. Pentru reacții chimice care se desfășoară la presiune constantă și temperatură constantă, principiul II al termodinamicii îmbracă forma următoarei ecuații :

$$\Delta H = \Delta G + T\,\Delta S$$

unde G este potențialul termodinamic izobar al procesului, denumit entalpia liberă sau funcția lui Gibbs. Entalpia liberă reprezintă partea maximă din energia sistemului, care poate fi transformată în lucru efectuat de sistemul în evoluție :

$$G = H - T \cdot S$$

În condiții izoterm-izobare pot decurge spontan și sînt ireversibile numai procesele care duc la scăderea entalpiei libere a sistemului, pentru ca la echilibru, entalpia liberă să ajungă la un minim și variația ei să devină nulă. Entalpia liberă a unui compus chimic se exprimă în kcal/mol sau kJ/mol; entalpia liberă a unui proces chimic este egală cu diferența dintre suma entalpiilor libere a produșilor de reacție și cea a reactanților.

Valorile absolute ale entalpiilor libere nu se cunosc. În tabelele termodinamice se dau — similar cu entalpia de formare — valorile entalpiilor libere de formare a substanțelor în condiții standard, ΔG^0_{298}. Aceste valori s-au obținut pe baza convenției că entalpiile libere ale elementelor în condiții standard (298 K; 1 atm) sînt nule.

Cunoscîndu-se entalpiile libere standard ale substanțelor, pentru reacțiile chimice în care acestea sînt implicate, entalpia liberă se calculează mai întîi pentru condiții standard. Ulterior, cu ajutorul relațiilor care redau dependența de temperatură a căldurii de reacție și a variației de entropie,

se calculează ΔG^0_T la temperatura T a procesului:

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_{298} - T \cdot \Delta S^0_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C_p \cdot dT - T \cdot \int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p}{T} \cdot dT$$

Potențialul chimic. Deoarece majoritatea proceselor — inclusiv cele care sînt în legătură cu variația compoziției — se efectuează în condiții de temperatură și presiune constantă, potențialul chimic, μ_i, este derivata parțială a entalpiei libere în raport cu variația numărului de moli a componentului i a sistemului:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right) T, P$$

Ca mărime molară parțială, potențialul chimic este o mărime intensivă a sistemului, care depinde atît de temperatură și presiune, cît și de compoziția sistemului.

Entalpia liberă a unui sistem format din i componenți, ale căror fracții molare sînt $x_1, x_2, \ldots x_i$, este egală cu:

$$G = \sum x_i \cdot \mu_i$$

unde $\mu_1, \mu_2 \ldots \mu_i$ sînt potențialele chimice ale fiecărui component.

În timpul unei transformări legate de variația compoziției sistemului, potențialul chimic este forța motoare care asigură transferul de masă, forța care se manifestă atîta timp cît potențialele componenților sau ale fazelor sistemului sînt diferite. Pe măsură ce procesul avansează, potențialele chimice ale componenților din sistem tind să se egaleze și devin identice pentru toți componenții sau fazele în care se găsește substanța dată, cînd sistemul a ajuns la echilibru. Putem deci stabili o nouă condiție de echilibru:

$$dG_{T,p} = \sum \mu_i \cdot dn_i = 0$$

valabilă pentru transformarea izotermizobară a unui sistem, în cursul căreia se modifică compoziția sistemului.

Echilibrul chimic. Studiul termodinamic al reacțiilor chimice a condus la concluzia că în orice sistem format din substanțe ce pot reacționa între ele, reacția chimică va conduce la o stare de echilibru, caracterizată prin concentrații constante ale reactanților și produșilor de reacție, indiferent de mărimea acestor concentrații. Evident, concentrațiile de echilibru depind și de parametrii externi, ca de exemplu de temperatură și presiune.

Expresia cantitativă a poziției echilibrului într-un sistem reactant a fost stabilită de Guldberg și Waage, care au denumit-o legea acțiunii maselor. Astfel pentru reacția generală:

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

la echilibru avem:

$$K_{T,P} = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

unde $K_{T,P}$ este constanta de echilibru a reacției la temperatură și presiune constantă și a_i sînt activitățile reactanților, respectiv ai componenților sistemului.

Evident, pentru ca o reacție chimică să se poată desfășura, trebuie respectată condiția termodinamică, care impune ca entalpia liberă a reacției să fie mai mică decît zero, respectiv afinitatea chimică mai mare decît zero, pentru ca la echilibru acestea să devină egale cu zero, condiție formulată prin :

$$\Delta G_{T,p} \leqslant 0$$

Valoarea mărimii ΔG pentru un sistem reactant, care reprezintă și măsura afinității chimice ($-\Delta G = A$), ne permite să apreciem cît de departe se găsește sistemul la un moment dat de starea de echilibru și în ce sens va evolua sistemul. În cazul unei entalpii libere negative, sistemul, spre a ajunge la starea de echilibru, va evolua de la stînga la dreapta și în sens invers în cazul entalpiei libere de reacție pozitivă.

Pe de altă parte, o entalpie liberă mare în valoare absolută arată că sistemul se găsește departe de starea de echilibru, că el dispune de un potențial termodinamic ridicat, iar transformarea sistemului, în sensul indicat, va fi practic totală. Dacă entalpia liberă de reacție are valori mai mici, transformarea într-un sens sau altul nu va fi totală, și la echilibru concentrațiile reactanților și ale produșilor de reacție au valori măsurabile.

La temperatură și presiune constantă, pentru entalpia liberă avem relația :

$$\Delta G_T = \Delta G^0_T + RT \ln \frac{a^c_C \cdot a^d_D}{a^a_A \cdot a^b_B}$$

Întrucît la echilibru $\Delta G_{T,P} = 0$, se ajunge la expresia :

$$\Delta G^0_T = - RT \ln K_T$$

cunoscută sub denumirea de ecuația izotermei de reacție.

Explicitînd constanta, rezultă :

$$\ln K_T = - \frac{\Delta G^0_T}{RT}$$

și prin urmare se poate obține constanta de echilibru al unui sistem reactant prin determinarea entalpiei libere de reacție la presiune normală și temperatura dată, T.

Echilibrul de faze. Echilibrele de fază au o însemnătate deosebită în chimia fizică a solidelor. Fără o înțelegere clară a echilibrelor între fazele solide și lichide din cadrul unor sisteme unare sau polinare, nu se poate înțelege specificul transformărilor fizico-chimice care se desfășoară la un moment dat.

Dacă un sistem constă din C componenți prezenți în F faze, atunci se pot întocmi $C(F-1)$ ecuații ce caracterizează starea de echilibru prin egalitatea potențialelor chimice. Notăm cu R numărul variabilelor exterioare ca temperatură, presiune, cîmp electric etc., necesare pentru fixarea stării sistemului polifazic. Numărul variabilelor de care depinde constanța

compoziției fiecărei faze va fi $C-1$, iar pentru cele F faze a sistemului, constanța compoziției depinde de $F(C-1)$ variabile. Numărul gradelor de libertate, V, va fi egal cu numărul variabilelor interne, $F(C-1)$, plus numărul variabilelor exterioare, R, minus numărul ecuațiilor necesare pentru a caracteriza echilibrul sistemului.

$$V = F(C-1) + R - C(F-1)$$

sau

$$V = -F + R + C$$

Dacă unele dintre variabilele exterioare nu se modifică, numărul acestora poate fi considerat constant și egal cu doi: temperatura și presiunea. Se obține atunci relația:

$$F + V = C + 2$$

cunoscută sub numele de legea fazelor sau regula fazelor.

VII.1.2. Termodinamica transformărilor în stare solidă

În domeniul silicaților și al compușilor oxidici, majoritatea proceselor industriale sînt procedee pirotehnologice, avînd loc la temperaturi relativ ridicate, și deseori între reactanți aflați în stare solidă. Prin astfel de procese are loc sinteza unor compuși importanți ca silicații și aluminații de calciu la fabricarea cimentului, formarea unor silicați alcalini și a unor aluminosilicați la producerea sticlei, obținerea feritelor destinate magnetoceramicii, a titanaților și altor compuși asemănători pentru mase electroceramice, sinterizarea și formarea ciobului ceramic, ș.a. Cu toate că aceste procese sînt larg răspîndite, metodele și căile de dirijare ale lor spre anumite proprietăți ale produselor finite sînt încă departe de a fi complet studiate. În acest sens, metodele termodinamice pot avea un rol deosebit, deoarece cu ajutorul lor se pot fixa legitățile de bază a proceselor termochimice și a fenomenelor înrudite, găsindu-se căile adecvate pentru o raționalizare și intensificare a acestora.

Principalele transformări în stare solidă care apar în tehnologia silicaților și a compușilor oxidici se pot clasifica în următoarele tipuri caracteristice:

a) transformări polimorfe reversibile (enantiotrope) și ireversibile (monotrope);
b) reacții în stare solidă;
c) reacții cu participarea fazei gazoase;
d) reacții cu participarea fazelor lichide;
e) reacții combinate, cu participarea fazelor solide, lichide și gazoase.

VII.1.2.1. Transformări polimorfe

Dacă într-un sistem unar au loc transformări polimorfe, atunci fiecare modificație va avea un domeniu de stabilitate la anumite temperaturi și presiuni. De regulă, forma de temperatură înaltă, care ia naștere direct din

topitură se numește modificație α, iar cele stabile la temperaturi mai joase se notează succesiv prin $\beta, \gamma, \delta \ldots$ etc. Dacă două modificații se pot transforma reciproc una în alta, transformarea se numește reversibilă sau enantiotropă. Dacă o trecere de la o modificație la alta nu poate avea loc decît într-un sens, transformarea este ireversibilă sau monotropă.

Dacă se ia în considerație o transformare a unei forme β în modificația α, la presiune constantă, variația entalpiei libere se obține din expresia:

$$\Delta G_{T,\beta\to\alpha} = \Delta H_{T,\beta\to\alpha} - T \cdot \Delta S_{T,\beta\to\alpha}$$

unde $\Delta G_{T,\beta\to\alpha}$, $\Delta H_{T,\beta\to\alpha}$ și $\Delta S_{T,\beta\to\alpha}$ sînt variațiile corespunzătoare ale entalpiei libere, ale entalpiei și entropiei la temperatura T. Cu ajutorul mărimii $\Delta G_{T,\beta\to\alpha}$ obținute se poate face o apreciere a celor două modificații în privința stabilității lor și a sensului transformării.

În cazul unei transformări enantiotrope, valoarea $\Delta G_{\beta\to\alpha}$ scade cu temperatura, iar la $\Delta G_{\beta\to\alpha} = 0$ se instalează echilibrul dintre cele două faze și transformarea devine posibilă. La o ridicare în continuare a temperaturii, $\Delta G_{\beta\to\alpha}$ devine negativ, $\Delta H_{\beta\to\alpha}$ rămînînd mereu pozitiv. Deci pentru transformările enantiotrope este caracteristic scăderea entalpiei libere pe baza creșterii mărimii absolute a termenului de entropie. Transformările polimorfe de acest tip sînt întotdeauna endoterme ($\Delta H_{\beta\to\alpha} > 0$).

În cazul unei transformări monotrope $\beta \to \alpha$, la orice temperatură atît $\Delta G_{\beta\to\alpha}$, cît și $\Delta H_{\beta\to\alpha}$ vor fi negative. La ridicarea temperaturii se modifică în primul rînd termenul de entropie. Dacă $\Delta S > 0$, $\Delta G_{\alpha\to\beta}$ va fi mai mare în valoare absolută, dar rămîne mereu negativ; cînd $\Delta S < 0$, $\Delta G_{\beta\to\alpha}$ se micșorează ca valoare absolută, pînă la o temperatură la care transformarea polimorfă devine imposibilă. Pentru o valoare ΔS egală sau aproape de zero, direcția procesului va fi determinată de mărimea efectului termic al transformării. La toate transformările monotrope se degajă căldură; echilibrele nu se instalează niciodată.

VII.1.2.2. Reacții chimice în stare solidă

Considerațiile generale cu privire la determinarea sensului unei reacții chimice și a condițiilor de stabilire a echilibrului chimic se pot aplica și la reacțiile idealizate ce se desfășoară între faze solide. Dacă substanțele participante sînt prezente sub formă de faze condensate ideale și individuale, fără a forma soluții solide între ele, activitățile tuturor componenților devin egale cu unitatea. Ca urmare ecuația izotermei de reacție devine:

$$\Delta G = \Delta G^\circ$$

Așadar, variația entalpiei libere la reacții în stare solidă se poate deduce direct din valorile standard ale potențialului termodinamic izobar, așa cum îl găsim în tabele. Întrucît la echilibru $\Delta G = 0$, la o reacție ideală în stare solidă se va atinge echilibrul pentru $\Delta G^\circ = 0$. Acest caz se întîmplă practic destul de rar și ΔG° pentru reacții în stare solidă diferă în întregul domeniu de temperatură destul de mult de zero, din cauza efectelor termice mari și a influenței reduse a termenului de entropie. În consecință, rezul-

tatele studiilor termodinamice ale reacţiilor ideale în stare solidă ne permit

a) să stabilim posibilitatea principială şi direcţia probabilă a reacţiei prin semnul şi valoarea mărimii ΔG° (reacţia este posibilă dacă $\Delta G^\circ < 0$);

b) să analizăm comparativ probabilitatea evoluţiei unor reacţii în stare solidă şi stabilitatea compuşilor chimici în sisteme oxidice binare. În acest caz devine util să se compare ΔG° în dependenţă de raportul componenţilor iniţiali, cînd acea reacţie la care ΔG° este minimă va fi cea mai probabilă, ducînd la cel mai stabil compus.

VII.1.2.3. Reacţii cu participarea fazei gazoase

În tehnologia silicaţilor se întîlnesc deseori procese la care participă faze gazoase. Printre acestea amintim: disocierea carbonaţilor, a hidrosilicaţilor, a hidroaluminaţilor ş.a.m.d.

Considerăm următoarea reacţie generală:

$$b \cdot B_{\text{solid}} + c \cdot C_{\text{solid}} \rightarrow l\, L_{\text{solid}} + m M_{\text{gaz}}$$

Ţinînd seama de faptul că la valori relativ mici ale presiunii totale $a_M = p_M$ şi $a_B = a_C = a_L = 1$, se obţine în condiţii izobare şi izoterme următoarea expresie pentru variaţia entalpiei libere de reacţie:

$$\Delta G_{T,p} = \Delta G^0_{T,p} + RT \ln p_M$$

Deoarece la echilibru $\Delta G_{T,p} = 0$, se ajunge la:

$$\Delta G^0_{T,p} = - RT \ln p'_M$$

unde p'_M este presiunea de echilibru a componentului gazos care ia naştere în decursul reacţiei. Astfel, constanta de echilibru, în cazul unor activităţi a fazelor solide egale cu 1, devine egală cu presiunea de echilibru:

$$K = p'_M$$

Cu ajutorul ecuaţiilor prezentate se poate:

a) prezice posibilitatea principială şi sensul probabil a evoluţiei reacţiei (după semnul variaţiei lui ΔG);

b) determina constanta de echilibru, temperatura de descompunere şi începutul reacţiei, întrucît la $p'_M = 1$ (adică presiunea de echilibru egală cu presiunea atmosferică) $\Delta G^\circ = 0$.

VII.1.2.4. Reacţii cu participarea fazei lichide

De o însemnătate deosebită pentru tehnologia silicaţilor şi a compuşilor oxidici sînt acele reacţii care au loc la temperaturi ridicate în prezenţa fazei lichide. Menţionăm în acest sens elaborarea sticlelor, topirea zgurelor, arderea clincherului de ciment, arderea produselor ceramice vitrifiate.

În general, o reacție în prezența topiturii se caracterizează prin aceeași ecuație ca orice altă reacție, dar este necesar să se cunoască datele termochimice corespunzătoare pentru compușii puri în stare topită, precum și activitățile reactanților prezenți în topitură. În situația în care topitura poate fi considerată ca o soluție ideală a componenților, activitățile acestor componenți sînt egale cu concentrațiile lor molare în topitură; pentru fazele lichide individuale care participă la reacție, activitățile sînt egale cu unu. În mod practic se folosesc datele termochimice din tabelele din literatură, ținîndu-se seama de variația lor la procesul de topire.

VII.1.3. Influența defectelor de structură asupra reactivității solidelor

Evoluția unor reacții între substanțe aflate în stare solidă depinde în bună măsură de structura lor reală. Spre deosebire de reacțiile chimice în sistemele moleculare, adică în lichide și gaze, reacțiile în stare solidă depind în măsură însemnată de „istoria termică" a eșantioanelor, adică de condițiile obținerii lor, care influențează atît asupra parametrilor cinetici cît și asupra celor termodinamici ai reacției. Din această cauză, în cazul solidelor, temperatura și concentrația nu pot fi considerate întotdeauna drept parametrii termodinamici univoci a sistemului. Dintr-un număr mare de cercetări experimentale rezultă că defectele de structură din substanțele solide influențează puternic asupra reactivității lor. Dacă se ia în considerație doar suprafața cristalelor, care reprezintă o întrerupere a periodicității normale din cristal și provoacă astfel defecte, atunci se poate explica și reactivitatea mărită a materialelor fin dispersate prin influența defectelor.

S-a dovedit experimental că prelucrarea mecanică a corpurilor solide duce la o creștere a reactivității. Iradierea preliminară a unor cristale influențează de asemenea reactivitatea chimică. Studiile lui I. Hedvall au arătat că reactivitatea solidelor trece printr-un maxim la temperatura de transformare polimorfă, ceea ce este tot în legătură cu creșterea concentrației defectelor din cristal ca rezultat al transformării de fază.

Alături de aceste date calitative asupra corelației dintre structura reală și reactivitatea solidelor trebuie remarcat că nu s-a găsit încă o dependență univocă între anumite tipuri de defecte de structură și influența lor asupra reactivității. Ceea ce s-a pus în evidență pînă în prezent este caracterul legăturii dintre defecte de structură bine definite și modificarea reactivității solidelor.

VII.1.3.1. Influența defectelor punctiforme

Defectele punctiforme de tip Schottky și Frenkel sînt prezente în cristale într-o concentrație de echilibru termic. Această concentrație nu se anulează decît la zero absolut, iar la orice altă temperatură posedă o anumită valoare. Deci unei anumite temperaturi îi corespunde un anumit grad de dezordine provocată de defectele punctiforme numită și dezordine termică.

Calculul dezordinei termice, adică a concentrației defectelor punctiforme se poate efectua pe baza funcțiilor termodinamice de stare. Prin apariția defectelor crește atît entalpia cît și entropia cristalului. Entalpia liberă a solidului

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$$

trebuie să treacă printr-un minim la concentrația de echilibru a defectelor pentru o anumită temperatură. Pentru un cristal din N atomi și n defecte, probabilitatea termodinamică a posibilităților de realizare a defectelor este:

$$W = \frac{N!}{n!\,(N-n)!} = \left(\frac{N}{n}\right)$$

Creșterea aferentă a entropiei este dată de relația lui Boltzmann:

$$\Delta S = k \ln W$$

unde k este constanta lui Boltzmann. Notînd cu g entalpia de formare a unui defect, expresia entalpiei libere a cristalului devine:

$$\Delta G = n \cdot g - kT \ln \left(\frac{N}{n}\right)$$

Prin transformarea relației și anularea derivatei parțiale:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n}\right)_T = 0$$

se deduce ecuația citată în II.8 pentru concentrația de echilibru a defectelor punctiforme la temperatura T:

$$\frac{n}{N} \approx \exp\,(-g/kT)$$

O concentrație crescută a defectelor punctiforme se atinge prin încălzire și răcire bruscă a unui cristal, cînd îngheață echilibrul corespunzător temperaturii mai mari, cu concentrație mărită a defectelor. În această stare, termenul de entropie este crescut cu puțin, în timp ce termenul de entalpie este mult mărit și prin urmare și ΔG, potențialul termodinamic al solidului.

VII.1.3.2. Influența defectelor liniare și de suprafață

Prezența defectelor liniare și a celor de suprafață poate fi condiționată de schimbarea raportului dintre suprafața și volumul corpului solid și de creșterea numărului relativ al porțiunilor de suprafață caracterizate prin

activitate mărită. Influența acestor defecte este legată de numărul mare de grade de libertate al atomilor, ionilor, sau moleculelor aflate la suprafață sau prin alte cuvinte de diferența tăriei legăturilor acestora.

În afara acestor factori, care rezultă din considerații geometrice simple privind aranjarea particulelor la suprafața unor granule, mai apare o modificare a distanțelor reticulare pentru particulele superficiale în raport cu cele din volumul solidului, alături de polarizarea acestor particule sub acțiunea cîmpului unilateral. Un prim rezultat al acestor factori va fi modificarea caracterului legăturii chimice la suprafață în raport cu cea din volumul solidului. Această modificare se poate manifesta prin scăderea proporției de legătură ionică la suprafața cristalelor ionice sau prin dehibridizarea legăturilor la suprafața cristalelor covalente. Dacă un solid participă la reacțiile redox, trebuie să fie luate în considerație apariția stărilor Tamm sau Schottky a electronilor la suprafața cristalului. Influența acestor tipuri de defecte se manifestă cel mai pregnant la reacții care decurg exclusiv la suprafața corpului solid, ca cele de cataliză eterogenă, cînd aceste defecte pot acționa ca centre active.

În cazul defectelor unidimensionale, ca de exemplu a dislocației, reactivitatea crescută poate fi urmare a excedentului de energie din zona dislocației produs prin deformarea elastică a rețelei în vecinătatea acestui defect. Experimental s-a constatat la oxidarea superficială a metalelor, formarea cu precădere a germenilor de oxizi în imediata vecinătate a dislocațiilor. De fapt, zona unei dislocații reprezintă un loc favorabil pentru nucleația unei faze noi, întrucît se dispune aici de un volum liber în exces. Se reduce astfel deformarea internă a rețelei, care însoțește de obicei nucleația ca rezultat al unor transformări în stare solidă.

Dislocațiile pot ușura și apropierea rețelei unui produs de reacție de rețeaua compusului inițial și, prin aceasta, modificările structurale pe parcursul unor reacții în stare solidă vor fi înlesnite. Studii experimentale au pus în evidență la multe transformări în stare solidă o influență directă a dislocațiilor; uneori s-a constatat o dependență între configurația dislocațiilor și reactivitatea solidului, alteori numai o dependență a reactivității de concentrația dislocațiilor.

VII.2. Condiționarea cinetică a transformărilor în stare solidă

După cum s-a mai arătat, studiul sistematic al transformărilor în stare solidă s-a abordat relativ tîrziu, în comparație cu reacțiile în fază gazoasă sau lichidă. Cauza principală a acestui fapt constă în viteza foarte mică sau chiar nulă a transformărilor în stare solidă, la temperaturile obișnuite pentru reacțiile chimice în fază lichidă sau gazoasă. Mult timp s-a crezut în dictonul: *corpora non agunt nisi fluida**. Abia după lărgirea cunoștințelor despre structura reală a cristalelor, despre multiplele posibilități de aranjamente cu defecte de structură, a fost abandonată această dogmă.

Așa cum s-a arătat la VI.1, mobilitatea crescută a particulelor constituente ale solidelor la ridicarea temperaturii este premisa principală pentru transformările în stare solidă. În analogie cu viteza procesului de difuzie, pentru transformările în stare solidă se indică o expresie corespun-

* corpurile nu reacționează decît în starea fluidă (lat.)

zătoare ecuației lui Arhenius:

$$n = n_0 \exp(-E_A/RT)$$

unde n este numărul particulelor care și-au părăsit locul normal în edificiul cristalin inițial și au ocupat alte locuri sau au format un compus chimic, n_0 — un factor de structură independent de temperatură și E_A energia de activare a transformării, raportată la un mol de substanță.

Deci viteza de transformare va depinde, în mare măsură, alături de temperatură, de structura reală, deoarece într-o rețea cu defecte, energia de activare pentru desprinderea unei particule din edificiul cristalin va fi mult micșorată. La realizarea practică a transformărilor în stare solidă se pleacă întotdeauna de la cristale cît mai deranjate, folosind în acest scop măcinarea fină a materialelor, trecerea lor în stare microcristalină pe cale chimică — prin precipitare, reducere, descompunere ș.a. — sau chiar în stare amorfă. Suprafața specifică ridicată a componenților asigură și un contact intim între ele și astfel condiții favorabile pentru o desfășurare rapidă a reacției.

Alături de activarea mecanică a reactanților, transformările în stare solidă se pot accelera prin folosirea maximului de reactivitate al unor faze instabile, de tranziție a transformărilor polimorfe (efectul Hedvall), folosirea efectului *in statu nascendi* al reacțiilor de descompunere, activarea prin iradiere sau corodare chimică, folosirea mineralizatorilor.

VII.2.1. Activarea mecanică a solidelor

Prin solid activat se înțelege o aranjare instabilă din punct de vedere termodinamic și structural al elementelor constitutive cristaline, care se deosebește de un monocristal ideal prin conținutul crescut în entalpie și entalpie liberă. Deseori perturbarea structurii este atît de avansată încît periodicitatea tridimensională devine practic absentă, la fel ca la fazele amorfe. Activarea este rezultatul creșterii însemnate a suprafeței specifice, a concentrației defectelor punctiforme și liniare și a deformării rețelei. Solidele activate prezintă în comparație cu cristalele normale o entalpie mărită și o reactivitate chimică crescută. Experimental s-au determinat la solide activate mecanic, cresteri ale entropiei de ordinul de mărime 1—10 kcal/mol. Datorită mobilității scăzute a particulelor la temperaturi joase, activitatea poate fi menținută mai mult timp. Abia la temperaturi situate deasupra temperaturii schimbului de loc sau după păstrare foarte îndelungată (fenomenul de „îmbătrînire") se instalează o stare mai stabilă termodinamic.

Activarea mecanică poate avea caracter static, dacă se valorifică reactivitatea crescută după încheierea tratamentului activant, sau caracter dinamic, dacă se efectuează activarea simultan cu desfășurarea reacției chimice. S-a demonstrat că la o activare dinamică se instalează valorile cele mai mari de entalpie liberă excedentară. Transformările chimice desfășurate simultan sau în urma activării mecanice și cauzate de stările de excitație a substanțelor fac obiectul „tribochimiei" sau „mecanochimiei". Reacțiile mecanochimice sînt acele transformări chimice care au loc sub acțiunea unor forțe mecanice de frecare și lovire între solidele supuse

acestui tratament sau între acestea şi mediul înconjurător. Legităţile care dirijează reacţiile mecanochimice sînt diferite de cele ale transformărilor cu excitaţie termică.

Procesele elementare care stau la baza activării mecanice au fost studiate de A. Smekal, care a constatat primul existenţa microplasticităţii ca o proprietate generală a solidelor. Prin microplasticitate se înţelege comportarea unui solid sub acţiunea unei solicitări specifice foarte intense, ca de exemplu la zgîrierea cu un ac ascuţit, cînd se rup legături chimice şi se învinge forţele reticulare în domeniul solicitat mecanic. Important la o astfel de solicitare nu este mărimea absolută a forţei folosite, ci raportul dintre forţa şi suprafaţa de apăsare. Astfel, la înţepare cu un ac ascuţit pot să apară solicitări de ordinul $10^8 N/m^2$, care generează tensiuni în urma cărora are loc o afînare a reţelei. Migrarea prin alunecare a particulelor în domenii submicroscopice (cîţiva Å pînă la cîţiva μm) reprezintă o curgere microplastică denumită şi „topire atermică". Energia mecanică necesară pentru producerea curgerii microplastice este comparabilă cu căldura latentă de topire. Prin studii electronomicroscopice s-a pus în evidenţă apariţia în zona de contact la apăsarea cu un ac ascuţit a unei structuri cvasi-amorfe, asemănător cu o topitură. La creşterea forţei de apăsare, în jurul zonei de contact ia naştere un dig, iar dislocaţiile şi alte defecte de structură migrează spre interiorul cristalului. Întregul volum al zonei deformate prezintă o viteză de dizolvare şi o reactivitate chimică crescută.

Concentraţii ridicate de energie apar şi de-a lungul spărturii printr-un solid cristalin sau sticlos. Această energie poate să producă dislocaţii multiple pe frontul spărturii sau să fie disipată sub formă de căldură. La ruperi cu viteză foarte mare, în domenii submicroscopice, pot lua naştere temperaturi echivalente care depăşesc cu mult temperatura de topire a solidului. Alături de transformarea energiei mecanice în deformări microplastice şi căldură, se semnalează şi alte procese absorbante de energie: apariţia unor diferenţe de potenţial electrice, care se pot egala printr-o descărcare în mediu gazos însoţită de emisie de lumină (caz particular de triboluminiscenţă) sau emisie de electroni ca urmare a micşorării lucrului de extracţie.

În general, activarea unui solid nu poate fi privită ca independentă de mediul său, de atmosfera gazoasă înconjurătoare, întrucît aceasta din urmă participă şi ea la transferul de energie. Suprafeţele proaspăt formate prin deformare plastică sau rupere se găsesc într-o stare de activare intensă. În prezenţa unor parteneri corespunzători de reacţie vor avea loc interacţiuni adsorbtive şi chimice. Căldurile de reacţie degajate vor fi transferate solidului sub formă de energie termică şi apoi cedată mediului înconjurător.

VII.2.1.1. Metode de activare mecanică

VII.2.1.1.1. Condensare din faza de vapori

Acest procedeu constă în evaporarea substanţelor sub vid înalt sau prin pulverizare catodică, urmate de condensarea bruscă a vaporilor atomici sau moleculari. Numeroase materiale se evaporă în vid fără a se descompune. La o viteză mare de evaporare şi o temperatură mică a suportului de depunere, rezultă cristalite atît de mici, încît starea depunerii

este cvasi-amorfă. Prin tratamente termice asupra acestor straturi instabile și puternic deranjate are loc trecerea lor din starea activă în cea ordonată, trecere manifestată printr-un salt în variația proprietăților.

VII.2.1.1.2. Prelucrarea mecanică

Un alt procedeu de obținere a solidelor activate mecanic constă în prelucrarea mecanică a unor cristale relativ ordonate. Prelucrarea poate fi nedistructivă (presare, întindere, laminare, încovoiere — toate la rece) sau distructivă, prin mărunțire (măcinare, mojarare) fină a materialului inițial. În primul caz activitatea crește prin producerea dislocațiilor și a altor defecte de structură, în cel de-al doilea caz rolul dominant îi revine creșterii suprafeței specifice. În ambele cazuri se acumulează energie mecanică și se mărește entalpia solidelor. Pentru fiecare procedeu de prelucrare mecanică există o limită superioară a energiei acumulate. La deformarea la rece, densitatea dislocațiilor nu poate depăși o valoare critică, întrucît se ajunge la suprapunerea cîmpurilor de tensionare a dislocațiilor individuale și se atinge o stare generală de tensiune urmată de ruperea corpului. Nici mărunțirea fină nu poate fi împinsă oricît de departe; în stare fin divizată crește mult entalpia liberă și se atinge o stare instabilă, în care granulele au tendință de aglomerare, întrucît prin aceasta dobîndesc un nivel mai sărac în energie. Pentru anumite condiții de mărunțire, se va instala un „echilibru de măcinare" (după G. Hüttig), la o anumită dimensiune medie a granulelor. Noțiunea de echilibru exprimă faptul că avansării gradului de divizare i se opune tendința de aglomerare a granulelor. Deci la condiții de măcinare date, o anumită finețe nu poate fi depășită prin prelungirea procesului. Numai prin folosirea unor tehnici speciale — mori cu jet — se pot separa granule de înaltă activitate în momentul producerii lor, obținîndu-se particule de numai cîțiva Å.

VII.2.1.1.1.3. Procedee chimice

Precipitarea. O cale frecvent folosită pentru a obține pe cale chimică pulberi active constă în precipitarea rapidă, la rece, a substanței dintr-o soluție concentrată. Dacă nu se filtrează repede precipitatul, fenomenul de îmbătrînire decurge mai repede decît după separarea fazelor. Această transformare din forma instabilă în cea stabilă are loc chiar la o foarte mică solubilitate a precipitatului, prin cristalizare. Factorii principali care determină activitatea produsului precipitat sînt temperatura de precipitare, concentrația soluției, viteza de cristalizare și *p*H-ul. Cu cît este mai joasă temperatura și mai ridicată concentrația inițială a soluției, cu atît mai mare va fi viteza de precipitare și cu atît mai fină și mai activă va fi pulberea obținută. Procedeul se aplică îndeosebi la oxizi, hidroxizi, sulfuri și sulfați.

Dizolvarea unui component. Pe această cale se poate obține spre exemplu nichel extrem de fin dispersat, alcătuit din granule de aprox. 50 Å. Se pornește de la un amestec bifazic, un aliaj Al—Ni. Acesta se mărunțește mecanic și apoi se dizolvă Al cu soluție de NaOH. Nichelul rămas este extrem de activ și se folosește în scopuri catalitice, sub denumirea de „Ni-Raney".

Reducerea unor compuși. Numeroase metale active se pot prepara prin reducerea oxizilor lor cu ajutorul unor agenți reducători adecvați. Se folosesc reducători în stare gazoasă, lucrîndu-se la temperaturi cît mai scăzute. Se preferă H_2, CH_2O, alcooli. Spre exemplu, se obține în acest mod din NiO la 150°C prin folosirea H_2 o pulbere de nichel înalt activată, a cărei structură și proprietăți depind în mare măsură de materialul inițial.

Descompunerea termică. Numeroși compuși chimici ca de ex. hidroxizii, carbonații, oxalații și hidrații elimină la încălzire produși gazoși, oxidul rezidual prezentîndu-se în parte într-o stare activată. În general activitatea va fi cu atît mai bună, cu cît s-a lucrat la o temperatură mai coborîtă, deoarece la temperaturi mai înalte, din cauza mobilității particulelor, se declanșează procese de cristalizare colectivă. Totodată, temperaturile mai înalte favorizează și vindecarea unor defecte structurale, ceea ce duce tot la scăderea activității. Și prin descompunerea termică a unor compuși gazoși se pot obține pulberi active. De exemplu prin descompunerea $Ni(CO)_4$ se obțin granule sferice foarte fine de nichel. Prin modificarea condițiilor de descompunere termică se poate realiza o variație a finetii și a activității solidelor. Pulberile obținute pe această cale pot fi pirofore, adică se autoaprind în prezența aerului sau a oxigenului.

VII.2.1.2. Structura cristalelor activate mecanic

Elucidarea structurii solidelor activate se efectuează prin metode mult diversificate și complicate, în funcție de condițiile de obținere și destinația substanțelor active. Se determină în primul rînd dimensiunea microscopică a granulelor, a domeniilor reticulare coerente, concentrația defectelor liniare și punctiforme.

În majoritatea cazurilor practice nu este posibilă caracterizarea univocă a unui solid activat, în privința defectelor punctiforme, liniare și superficiale. În ultimii ani s-au elaborat cîteva procedee de decorare a defectelor liniare și observarea lor cu microscoape optice sau electronice. Decorarea se bazează pe existența unor domenii de suprapresiune și subpresiune hidrostatică în vecinătatea dislocațiilor, care permit intrarea în rețea a unor atomi mai mici sau mai mari decît atomii gazdă. Ca urmare ia naștere în jurul liniilor de dislocație un nor de atomi străini (nor Cotrell). Îmbogățirea cu atomi străini prin intermediul dislocațiilor poate avea un rol de seamă la modificarea reactivității solidelor.

În scopul caracterizării globale a perturbărilor de rețea se folosește variația intensităților integrale ale unor linii de interferență din spectrul de difracție a radiației X. Cel mai frecvent se urmărește lățirea liniilor din spectrele de pulberi. Pe această cale se obțin valori care permit caracterizarea calitativă a unor transformări relative pe care le suferă un solid prin activare.

Lățimea liniilor este determinată în esență de dimensiunea granulelor și de defectele structurale. Lățirea liniilor cauzate de micșorarea cristalitelor poate fi exprimată prin ecuația lui Scherrer:

$$H_1 = \frac{k \cdot \lambda}{D \cdot \cos \theta}$$

unde H_1 este semilățimea, λ lungimea de undă, k un factor de formă, D dimensiunea cristalitelor și θ unghiul de difracție.

Lățirea liniilor cauzată de defectele de structură poate fi redată cu formula lui Stokes

$$H_2 = \frac{\gamma \cdot \sin\theta}{\cos\theta}$$

unde γ este o măsură pentru gradul de distorsionare a rețelei. Semilățimea H măsurată poate fi considerată aproximativ egală cu suma celor doi termeni.

$$H = H_1 + H_2$$

În decursul unui proces de măcinare, dimensiunea cristalitelor scade, odată cu creșterea concentrației defectelor, ambele fenomene ducînd la lățirea liniilor de interferență, adică la creșterea lui H. Prin această metodă s-a putut evidenția faptul că o măcinare prelungită poate să ducă la vindecarea unor defecte de rețea, după ce activitatea a trecut printr-o valoare de maxim.

VII.2.1.3. Importanța tehnică a unor reacții activate mecanic

La efectuarea unor deformări mecanice sau operații de mărunțire trebuie să se țină seama de eventuale transformări chimice. Chiar o zgîriere cu un ac a unui cristal de calcit este însoțită de o degajare de CO_2 și formare de CaO pe urma de zgîriere. Descompunerea poate fi explicată prin deformarea și scindarea complexului simetric CO_3 într-un ion de oxigen și o moleculă de CO_2 care trecînd prin stări de chemosorbție și respectiv adsorbție poate ajunge în fază gazoasă. În multe alte cazuri s-au pus în evidență fenomene asemănătoare. De importanță deosebită sînt procesele mecanochimice care însoțesc folosirea lubrifianților în stare solidă, (MoS_2 și grafit), putînd avea ca urmare degradarea accelerată a acestora. Activarea mecanică a solidelor în scopul micșorării unor temperaturi de reacție sau sinterizare, de exemplu în industria cimentului, a materialelor refractare, în metalurgia pulberilor, la arderea varului și reducerea oxizilor metalici se aplică astfel la scară largă, atrăgînd după sine însemnate economii de energie termică și importante creșteri ale capacităților de producție.

VII.2.2. Efectul Hedvall

Pornind de la ideea că viteza reacțiilor în stare solidă crește o dată cu mărirea mobilității elementelor constitutive ale rețelei, A. Hedvall a studiat în mod sistematic influența transformărilor polimorfe asupra evoluției unor reacții. Din acest motiv fenomenul de reactivitate mărită a cristalelor în timpul (sau în urma) unor transformări polimorfe a fost denumit efect Hedvall. Acest efect este, printre altele, de importanță practică la reacțiile care se desfășoară la obținerea unor produse refractare, întrucît

SiO_2 și Al_2O_3 posedă mai multe puncte de transformare care pot provoca o variație bruscă a vitezei de reacție.

Ca exemplu poate servi reacția dintre SiO_2 și Fe_2O_3, care duce la formarea unei soluții solide de Fe_2O_3 în SiO_2. Pornind de la pulbere de cuarț și hematită, reacția începe cu puțin sub 600°C și prezintă o creștere bruscă a vitezei deasupra temperaturii de 900°C. Această evoluție este strîns legată de transformările polimorfe ale cuarțului: β - cuarț $\rightarrow$ α - cuarț la 575°C și α - cuarț $\rightarrow$ α-tridimit la 870°C. Trebuie remarcat faptul că produsele de reacție nu iau naștere dacă se pornește de la cristobalit sau tridimit, ci numai la folosirea cuarțului, care se transformă în aceste modificații în decursul reacției. Deci în acest caz nu numai se mărește o viteză de reacție ci ea devine abia posibilă prin instabilitatea temporară a rețelei dioxidului de siliciu aflată în reorganizare.

Creșteri asemănătoare ale vitezei de reacție s-au observat și cu ocazia altor transformări cristalochimice, ca de ex. la tranziții ordine-dezordine în sisteme metalice sau la schimbarea caracterului legăturilor. O reactivitate mărită a unor substanțe cristaline s-a observat și la descompuneri parțiale ale unor componenți. Astfel la sinteza spinelului din CoO și Al_2O_3 se poate folosi Co_3O_4 care se descompune în decursul reacției în stare solidă. În acest caz, în domeniul temperaturii de descompunere, cînd se formează CoO *in statu nascendi*, reacția are loc cu viteză crescută.

Interpretarea creșterii de reactivitate prin efectul Hedvall diferă de la caz la caz, fiind deseori o problemă complexă. Se pot însă indica factorii generali care răspund pentru creșterea reactivității. În timpul transformării, prin reorganizarea elementelor sale constitutive, rețeaua se găsește într-o stare instabilă, caracterizată printr-o mobilitate crescută a particulelor nodale. Datorită energiei de activare scăzută pentru procesele de schimb de loc, se atinge o frecvență anormal de ridicată a acestora, ceea ce permite atingerea unei viteze ridicate de reacție. Energia de activare scăzută a rețelei afinate poate fi condiționată de: concentrația ridicată a defectelor punctiforme, producerea dislocațiilor sau a altor defecte precum și a suprafețelor de separare interioare și exterioare. În acest mod devine posibilă o difuzie ușurată a particulelor rețelei în interiorul cristalului sau în mediul înconjurător gazos sau lichid. Un rol hotărîtor în aceste procese o are și viteza cu care decurge transformarea cristalochimică.

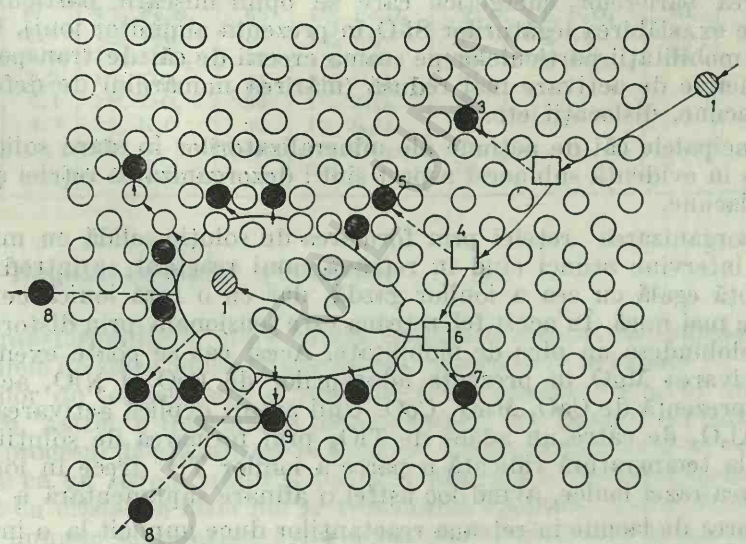
VII.2.3. Activarea prin iradiere

Modificările structurale în solide ce implică o activitate crescută se pot provoca alături de excitarea termică și activarea mecanică prin iradiere cu radiații de energie ridicată. Transformările induse pe această cale nu vor corespunde de regulă stării de echilibru termodinamic, ci unor stări de entalpie liberă crescută. O corelație între efectul iradierii și temperatura echivalentă modificărilor apărute nu s-a găsit. Anumite transformări cristalochimice cu puncte de echilibru termic situate la peste 1000°C se pot induce relativ ușor prin iradiere, alte transformări, cu puncte situate la numai cîteva grade peste temperatura ambiantă nu se pot induce deloc pe această cale. Această comportare a solidelor este legată de o acțiune specifică a radiațiilor de mare energie asupra cristalelor. Prin iradiere pot lua naștere modificații polimorfe instabile sub aspec-

tul termic, ceea ce denotă o deosebire fundamentală între mecanismele modificărilor structurale induse prin radiaţii faţă de cele induse termic.

Alături de veritabile transformări polimorfe, sub acţiunea radiaţiilor bogate în energie asupra cristalelor se produc numeroase alte modificări structurale, ca producerea defectelor punctiforme, concentrarea acestor defecte şi apariţia defectelor de distorsionare a reţelei. Acţiunea radiaţiei poate să ducă în final la o amorfizare printr-o distrugere completă a reţelei.

Mecanismul de activare cu ajutorul radiaţiilor corpusculare, de ex. a neutronilor, se poate explica pe baza ciocnirilor elastice cu particulele reţelei. Acestea din urmă pot fi smulse din poziţiile lor de echilibru, dacă energia corpusculilor depăşeşte un anumit prag, situat pentru majoritatea elementelor între 10 şi 50 eV. Atomii sau ionii smulşi lasă în locul lor vacanţe şi, după ce îşi pierd energia cinetică în urma interacţiunii cu alte particule, se vor aşeza în interstiţiile reţelei (defect Frenkel). Dacă energia cedată particulelor reţelei este sensibil mai mare decît energia pragului amintit, atunci aceste particule pot la rîndul lor să îndepărteze alţi atomi sau ioni de pe locurile lor. Ia naştere astfel o „cascadă de deplasări" (fig. VII.1).



VII.1. Reprezentarea schematică a unei cascade de deteriorare a reţelei.

În urma ciocnirilor repetate se consumă din ce în ce mai multă energie şi drumul liber mijlociu al corpusculilor şi al elementelor de reţea desprinse scade pînă la ordinul de mărime al distanţelor reticulare. La capătul traseelor corpusculilor iau naştere domenii cu concentraţie crescută a vacanţelor înconjurate de o zonă cu densitate mărită a particulelor aflate în interstiţii. Astfel de domenii de afinare a reţelei ating diametre pînă la 10^{-4} mm. Din cauza energiei lor interne foarte ridicate aceste domenii perturbate nu sînt stabile; chiar la o temperatură relativ

joasă ele se vor vindeca printr-o reașezare a particulelor. Lacunele sînt eliminate din rețea odată cu formarea unor dislocații de tip Frank. Alături de activarea chimică prin creșterea concentrației defectelor, iradierea provoacă și o rigidizare a solidelor, aplicată uneori la prelucrarea metalelor.

VII.2.4. Acțiunea mineralizatorilor

Transformările în stare solidă își măresc viteza la o temperatură dată în prezența unor mici adausuri sau impurități, în raport cu viteza reacției în cazul reactanților puri. Influența acestor adausuri numite mineralizatori poate fi importantă atît prin caracterul și direcția, cît și prin intensitatea ei. Mineralizatorii nu se conservă în timpul transformării, însă din punct de vedere practic nu contează în interacțiunea chimică, în sensul că de regulă nu formează compuși cu reactanții sau cu produsele finale ale reacției.

În general, în prezența mineralizatorului se modifică structura reală a rețelei și ca urmare conținutul în entalpie liberă al acestuia, în așa fel încît se favorizează transportul de materie. Acest lucru are loc fie prin micșorarea barierelor energetice care se opun mișcării particulelor în rețea (de ex. slăbirea legăturilor Si-O în prezența anumitor ioni), fie prin mărirea mobilității particulelor pe seama creerii de căi de transport care cer o energie de activare mai redusă (mărirea numărului de defecte de rețea, lacune, dislocații etc.).

Principalele căi de acțiune ale mineralizatorilor în stare solidă care s-au pus în evidență sub acest aspect sînt : dezorganizarea rețelei și crearea de lacune.

Dezorganizarea rețelei prin formarea de soluție solidă cu mineralizatorul intervine atunci cînd în rețeaua unui reactant se introduc ioni de valență egală cu cea a ionilor gazdă, dar cu o rază ionică ceva mai mare sau mai mică. În acest fel, rețeaua este tensionată prin distorsionare și ionii dobîndesc un plus de mobilitate. Acest caz se poate exemplifica prin activarea MgO în prezența adaosurilor de FeO și NiO, activarea BeO în prezență de CaO, MnO, CoO. Unii autori explică activarea sinterizării Al_2O_3 de către un adaos de TiO_2 prin formarea de soluții solide în care la temperatură ridicată o parte a ionilor Ti^{4+} trece în ioni Ti^{3+} cu mărirea razei ionice, avînd loc astfel o afînare suplimentară a rețelei.

Crearea de lacune în rețeaua reactanților duce implicit la o intensificare a difuziei deci a procesului elementar de bază pentru transformarea dorită. S-a arătat la II.5 că înlocuirea unui ion al rețelei cu altul de valență diferită provoacă în unele cazuri apariția de lacune anionice sau cationice. Spre exemplu, la cristale de tip $MeTiO_3$ la care se adaugă oxizi de metale rare de tip Me_2O_3, ionii Me^{3+} înlocuiesc în rețea o parte din ionii Ti^{4+} și chiar unii ioni Me^{2+}, ceea ce duce la crearea de lacune. Totodată se poate semnala și o scădere a rezistenței electrice a cristalului. Ca exemple concrete, se atribuie activării MgO de către adaosurile de TiO_2, Fe_2O_3, ZrO_2 faptului că acești oxizi duc la apariția lacunelor cationice. La activarea Al_2O_3, adaosul de Cr_2O_3 sau Fe_2O_3 duce la formarea de lacune anionice, în timp ce adaosurile de TiO_2 și CuO provoacă apariția atît de lacune anionice cît și de lacune cationice.

În literatura de specialitate sînt date numeroase criterii cristalochimice sau de altă natură pentru alegerea ionilor mineralizatori într-un caz sau altul, particulare pentru sisteme de oxizi de un anumit tip. Acțiunea mineralizatorilor este foarte utilă pentru accelerarea reacțiilor în stare solidă care decurg în condiții energetice dificile, permițînd o intensificare considerabilă a reacției sau scăderea temperaturii acesteia. Un exemplu ilustrativ îl oferă datele lui Parmelee și Rodriguez asupra eficacității mineralizatorilor la formarea mulitului din caolinit prin tratamente termice de 1 oră la diferite temperaturi (Tabelul VII.2).

Tabelul VII.2

Acțiunea mineralizatorilor oxidici asupra mulitizării caolinitului

Temperatură, °C									
1200		1300		1400		1400		1500	
Adaos	Randament %	Adaos	Randament %	Adaos	Randament %	Adaos	Randament %	Adaos	Randament %
1% MgO	29	1% MgO	79	1% ZnO	100	4% Fe_2O_3	100	fără	100
1% Li_2O	24	1% ZnO	72	1% MnO	97	2% Fe_2O_3	96		
1% ZnO	11	1% Li_2O	70	1% MnO_2	95	2% B_2O_3	91		
1% MnO_2	10	1% Fe_2O_3	65	1% Fe_2O_3	94	4% B_2O_3	81		
1% TiO_2	8,3	1% B_2O_3	59	1% Li_2O	91	4% Li_2O	65		
1% CaO	8,1	1% MnO_2	58	1% CaO	86	4% TiO_2	61		
1% K_2O	7,2	1% TiO_2	44	1% B_2O_3	84				
1% ZrO_2	6,1	1% ZrO_2	39	1% ZrO_2	80				
fără	4,7	1% K_2O	36	1% K_2O	71				
		fără	36	1% TiO_2	72				
				fără	58				

VII.2.5. Regula treptelor (Ostwald)

Transformările în stare solidă evoluează deseori în contradicție cu diagramele de stare, adică se desfășoară cu întîrziere în raport cu variația condițiilor de temperatură și presiune și nu urmăresc traseul liniilor de echilibru. Astfel, o topitură se răcește deseori sub punctul de solidificare fără ca procesul de cristalizare să aibă loc. Topitura subrăcită se comportă aproape ca un sistem stabil și poate fi păstrată timp îndelungat, dar în contact cu cristalele fazei noi se transformă spontan. Astfel de stări sau faze se numesc suprasaturate sau metastabile. Subrăcirea atinge intervale apreciabile de temperaturi în cazul nucleației omogene, însă numai cîteva grade la nucleații eterogene. Apariția domeniului metastabil poate avea cauze diferite, cea principală fiind absența germenilor fazei noi. De aceea, transformările de fază se pot accelera prin însămînțare artificială cu germenii fazei finale. Astfel se suspendă lucrul mecanic de formare a germenilor, care are rol de energie de activare la transformări de faze.

Deseori se observă faptul că la răcirea unui sistem cu un singur component prezentînd mai multe modificații polimorfe, nu are loc trecerea directă la starea finală, de energie minimă, ci se desfășoară o tranziție prin stări de energie medie. Astfel, la formarea unui compus, acesta apare mai întîi sub forma modificației cu conținut energetic maxim și

apoi se transformă treptat din starea instabilă în starea stabilă. Acest fenomen este cunoscut sub denumirea de regula treptelor sau regula lui Ostwald. Conform cu această regulă un sistem care prezintă mai multe stări energetice nu trece direct, ci treptat, în starea cea mai săracă în energie. Stările intermediare nu trebuie să fie cristalografic definite, putînd să se deosebească doar prin conținutul în energie.

Un exemplu practic îl oferă KNO_3 care cristalizează sub 127,8°C în sistemul rombic și deasupra acestei temperaturi în sistemul trigonal. La o cristalizare din soluție apoasă la temperatura camerei apar mai întîi romboedrii stabili la temperatură mai înaltă, urmînd ca ulterior să se transforme în cristale rombice aciculare. Fenomenul poate fi urmărit pe cale microscopică, cînd se constată că transformarea are loc cu precădere la punctele de contact ale fazei stabile cu cea instabilă.

Un alt exemplu binecunoscut este cel al formării HgI_2 la reacția unei soluții de Hg^{2+} cu KI la temperatura camerei. În acest caz ia naștere mai întîi modificația galbenă, care se transformă treptat în cea roșie. Prin urmare, ordinea de cristalizare a modificațiilor nu este determinată de domeniile de stabilitate termodinamică sau de energia de rețea, ci numai de lucrul mecanic de formare a germenilor, respectiv de probabilitatea formării germenilor. Ia naștere prima, indiferent dacă e stabilă sau nu, acea fază cristalină, care necesită un lucru mecanic de germinație mai mic. Astfel se întîmplă că, în condiții termodinamice date, o modificație instabilă cristalizează prima în mod spontan.

VII.3. Transformări cristalochimice

În general proprietățile fizice, morfologia și dispunerea în spațiu a particulelor unui compus chimic sînt funcție de condițiile fizico-chimice, în special a presiunii și temperaturii.

În anumite domenii de temperatură și presiune, aceste proprietăți variază continuu. Atunci însă, cînd nu mai are loc o variație continuă a proprietăților și în special a structurii, apare o nouă specie cristalină — modificația polimorfă. Deoarece entalpiile modificațiilor sînt diferite, transformările polimorfe sînt însoțite de efecte termice, egale cu diferența energiilor de rețea corespunzătoare.

Se știe că energia de rețea, la distanțe aproximativ egale dintre atomi sau ioni, va fi cu atît mai mare, cu cît cifra de coordinație este mai mare (adică cu cît numărul legăturilor este mai ridicat); la cifre de coordinație egale, energia de rețea va fi cu atît mai mare cu cît distanțele dintre atomi sau ioni vor fi mai mici.

Deoarece pe de altă parte energia de rețea scade cu creșterea temperaturii și crește cu creșterea presiunii se poate stabili regula: la temperaturi joase, respectiv la presiuni ridicate devin stabile structuri cu cifre mai mari de coordinație.

Astfel, NH_4Cl cristalizează sub 184°C după tipul CsCl cu $N.C.=8$, iar peste 184°C după tipul NaCl, cu $N.C. = 6$. Dintre cele două modificații ale carbonului, diamantul cu $N.C. = 4$ se formează la presiuni ridicate, iar grafitul, cu numărul de coordinație 3, la presiuni obișnuite.

Reacția cristalochimică care are loc la reorganizarea unei structuri într-o altă structură fără modificarea compoziției și omogenității se numește transformare polimorfă.

În condiții obișnuite de presiune, transformările polimorfe pot să decurgă reversibil — enantiotrope sau ireversibil — monotrope. Astfel transformarea celor două modificații ale NH_4Cl este reversibilă, pe cînd transformarea aragonitului în calcit care are loc la 400°C este ireversibilă.

Indiferent de modul cum se desfășoară, transformarea polimorfă corespunde unei reorganizări a structurii.

Sistematizînd consecințele structurale ale transformărilor polimorfe, M. J. Buerger introduce următoare clasificare.

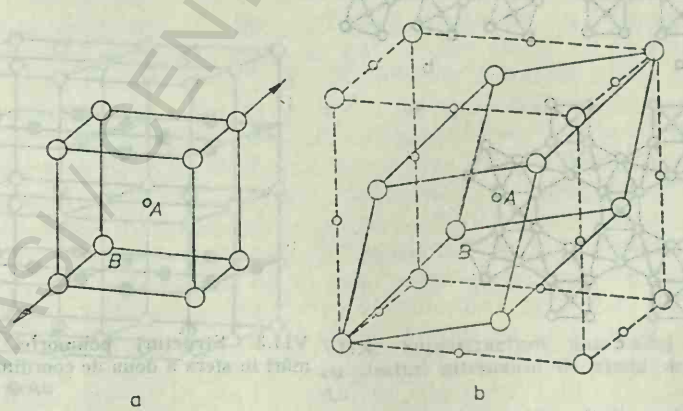
VII.3.1. Transformări în prima sferă de coordinație

La acest tip de transformare dispunerea vecinilor imediați cu o anumită coordinație este reconstituită într-o nouă dispunere, cu altă cifră de coordinație. Transformarea se poate desfășura în esență prin două mecanisme:

— Reconstructiv: Structura unei modificații este complet distrusă și din nou refăcută cu noi raporturi de coordinare. Acest proces presupune ruperea legăturilor între particule vecine. Deoarece energiile necesare desfacerii unor legături pe distanțele cele mai scurte sînt mai mari decît diferențele de energii ale celor două structuri, această transformare nu poate avea loc decît la energii ridicate de activare și decurge cu multă inerție. Evident, că și proprietățile fizice se vor modifica în mod discontinuu (diamant-grafit).

Transformarea monotropă a aragonitului în calcit este reconstructivă. În calcit fiecare ion Ca^{2+} este înconjurat de 6 ioni de O, iar în structura aragonitului, de către 9 ioni de O. Aragonitul este instabil chiar la temperaturi obișnuite, însă datorită energiei de activare ridicată pe care o are transformarea reconstructivă, viteza procesului este extrem de scăzută practic nulă, încît sub temperatura de 400°C poate fi păstrat în timp nelimitat.

Abia la circa 400°C transformarea începe să fie perceptibilă, structura aragonitului se destramă și se formează în final un agregat fin pulverulent de cristalite de calcit.



VII.2. Modificarea structurală la o transformare dilativă (trecerea CsCl în structură de tip NaCl).

— Dilativ : Transformările cu modificarea coordinației în prima vecinătate pot avea loc în cazuri simple și în așa mod încît să deplaseze atomi sau ioni din pozițiile lor ocupînd locuri noi. Astfel se ajunge la o dilatare sau contracție a întregii structuri. Deoarece, în acest caz nu trebuie învins un prag energetic, transformarea decurge relativ rapid. Exemplu transformarea tipului CsCl (coordinanța 8) a NH_4Cl în tipul NaCl (coordinanța 6). (Fig. VII.2.)

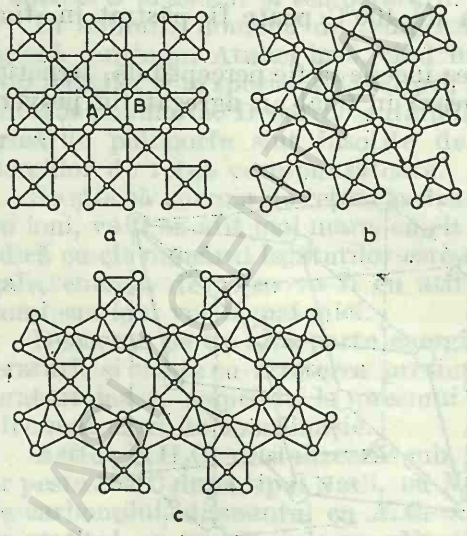
VII.3.2. Transformări în sfera a doua de coordinație

La acest mecanism de transformare se păstrează coordinanța în sfera întîi și se schimbă numai coordinanța în sfera următoare.

Deoarece transformarea nu este însoțită de modificarea legăturii între vecinii nemijlociți, diferența de energie va fi evident mult mai redusă. Se pot deosebi de asemeni două căi :

— Transformări reconstructive. Deoarece în acest caz întreaga structură se destramă și se reclădește una nouă, trebuie să se desfacă și legăturile în prima coordinație. De aceea, energie de activare va fi mare și transformarea decurge cu inerție. Un exemplu tipic este transformarea wurtzit — blendă. În amîndouă structurile coordinanța în prima sferă este tetraedrică.

— Transformări distorsionale. În cazuri speciale, o modificare a coordinației în sfera a doua poate fi realizată printr-o deformare a legăturilor în prima sferă de coordinație. Aceasta este o variantă a transformării de deplasare, adică a unei transformări determinată de deplasarea particulelor fără ruperea legăturilor. Este clar că în acest caz nu trebuie învins un prag energetic și transformarea decurge în general rapid.



VII.3. Structuri polimorfe la transformări în sfera a doua de coordinație.

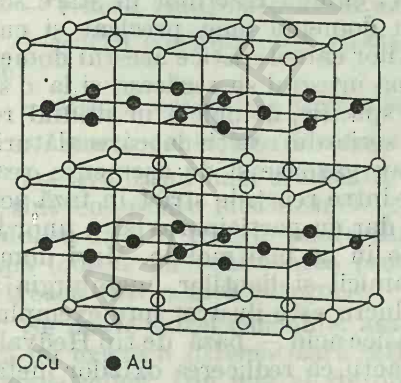
Transformările distorsionale decurg în general enantiotrop, ca de exemplu transformarea cuarțului β în cuarț α la 575°C. Cele două modificații nu diferă decît prin dispunerea elicoidală a tetraedrilor de SiO_4

care determină o simetrie trigonală la cuarțul β și hexagonală la cuarțul α. Aceeași transformare are loc la 275°C și între modificațiile α (cubic) și β (tetragonal) ale cristobalitului. Fig. VII.3. ilustrează transformarea polimorfă a unor structuri în sfera a doua de coordinație.

VI.3.3. Transformarea ordine-dezordine sau transformarea prin defecte

Conform clasificării lui Buerger, transformările cristalochimice pot avea loc și prin rotația unor grupe de atomi sau prin ocuparea statistică a unor poziții de rețea echivalente. Se știe că odată cu creșterea temperaturi, cresc amplitudinile de oscilație ale particulelor din structurile continui cristaline. Astfel devine posibil ca grupările de particule să înceapă să se rotească în jurul uneia sau mai multor axe. S-a presupus astfel că în azotații de simetrie ridicată are loc o rotație a grupărilor NO_3^- în planul lor. Este însă foarte greu de precizat, dacă are loc întradevăr o rotație a ionilor NO_3^- sau o orientare statistică a acestora în jurul axei trigire. Asemănătoare este situația NH_4Cl. Acesta prezintă la −30,8°C o anomalie a căldurii specifice, fără ca pe cale röentgenografică să se constate o modificare a structurii. Fenomenul s-a explicat prin transformarea de rotație a ionilor de amoniu. Studii RMN și prin difracție electronică pledează însă pentru o orientare statistică a ionilor de NH_4^+ peste temperatura de tranziție.

De importanță deosebită sînt transformările prin defecte în urma substituției. Acest tip de transformare apare frecvent la rețelele metalice mixte și corespunde tranziției între suprastructura stabilă la temperaturi joase și rețeaua mixtă cu ordonare statistică, stabilă la temperaturi ridicate. De exemplu, în cazul rețelei Au—Cu, deasupra temperaturii de 408°C, nodurile rețelei de tip *F* sînt ocupate în mod statistic de atomii de aur și cupru (cristal mixt). La temperaturi mai mici se instalează o ordine în sensul că rețeaua va fi alcătuită din plane reticulare alternante ale celor două specii de atomi (fig. VII.4). Apare în acest mod o supra-



VII.4. Suprastructura unui aliaj CuAu, cu straturi alternante de atomi de Cu și Au.

structură, cu proprietăți termice, electrice, mecanice, esențial diferite de cele ale structurii dezordonate.

Acest proces de transformare avînd loc prin difuzia atomilor decurge cu viteză destul de mică. Repartiția statistică de temperatură ridicată poate fi conservată și la temperatură joasă, prin răcirea bruscă a cristalului, cînd se împiedică instalarea echilibrului și se îngheață dezordinea.

VII.3.4. Transformări cu modificarea caracterului legăturii

Un exemplu tipic este oferit de transformarea grafit-diamant. Deosebirile fundamentale în proprietățile fizice ale celor două modificații arată că transformarea trebuie să aibă loc cu variații profunde ale caracterului legăturilor dinspre atomii de C învecinați.

Se înțelege că diferitele tipuri de transformări după M. J. Buerger nu se pot delimita întotdeauna în mod clar, iar unele cazuri particulare pot aparține simultan mai multor tipuri.

VII.4. Reacții în stare solidă

După cum rezultă în mod logic din cadrul general privind condiționarea termodinamică și cinetică a reactivității în stare solidă, transformările în substanțe solide pot duce, în condiții determinate, la formarea unui compus nou, caz în care se consideră că a avut loc o reacție în stare solidă. În sens strict, o reacție în stare solidă este o reacție, în care din reactanți solizi se formează un produs de reacție solid, participarea fazelor gazoase sau lichide la desfășurarea reacției fiind exclusă.

Aceasta este descori ilustrată intuitiv prin reacția între granulele în contact ale unor reactanți solizi cu formarea la locul de contact a unui strat solid de produs de reacție care separă între ei reactanții inițiali — continuarea reacției implicînd transportul reactanților prin stratul de produs nou format. Din imensul număr de reacții studiate în această categorie, mijloacele actuale de cercetare cu puterea lor superioară de rezoluție au evidențiat un mare număr de cazuri în care aceste condiții nu sînt riguros respectate. Chiar și în lumina acestor exigențe crescute însă, existența și desfășurarea unui mare număr de reacții strict în stare solidă este pe deplin dovedită; chimia reacțiilor în stare solidă prezentîndu-se în zilele noastre ca un domeniu bine precizat și cu un specific propriu. Datorită particularităților caracteristice acestui domeniu, care în mare măsură deși nu întotdeauna integral se regăsesc și la o serie de reacții înrudite, foarte apropiate ca specific, de obicei în studiul reacțiilor în stare solidă sînt incluse și o serie de reacții la care alături de cele solide iau parte și faze lichide sau gazoase și de asemenea reacții de descompunere termică [8]. Limitele între reacțiile strict în fază solidă și acelea între faze predominant solide dar cu participarea și a unor faze lichide sau gazoase se dovedesc din ce în ce mai mobile. Mari domenii tehnologice cum sînt tehnologiile ceramicii și lianților, metalurgia sînt interesate în această extindere. Acest lucru este ilustrat spre exemplu de studiul în care alături de reacțiile clasice acid — bază de tip Hedvall — Heuberger [9] sînt prezentate unele reacții ca reducerea oxizilor metalici cu carbon sau alte metale, reacția de formare a SiC din carbon și dioxid de siliciu, reacțiile dioxidului de siliciu cu oxizii și carbonații alcalini și alcalino-pămîntoși sau conversia amestecurilor sulfat-sulfură în oxid

metalic și bioxid de sulf. Studiul cinetic al reacțiilor în amestecul pentru fabricarea sticlei extinde acest domeniu pînă la realizarea unei veritabile treceri continui de la reacțiile în stare solidă la acelea decurgînd în stare lichidă [10].

Pornind de la această stare de fapt devine evident că, pentru obținerea unor concluzii clare, este necesară o deosebită precauție în efectuarea cercetărilor experimentale și în interpretarea rezultatelor studiului reacțiilor în stare solidă.

VII.4.1. Clasificarea reacțiilor în stare solidă

Dificultățile menționate în ceea ce privește delimitarea exactă a domeniului împreună cu complexitatea deosebită a reacțiilor între solide se manifestă chiar începînd cu încercarea de realizare a unei clasificări a acestora.

Luînd în considerare numai starea de agregare a reactanților în reacțiile la care participă faze solide, se pot distinge [11]:

— reacții solid-solid;

— reacții solid-gaz;

— reacții solid-lichid;

— reacții solid-lichid-gaz;

ceea ce în mod evident reprezintă un nivel insuficient de individualizare a principalelor tipuri.

Alegerea unui al doilea criteriu pentru a permite clasificarea reacțiilor strict între faze solide este, datorită varietății și complexității acestora, de asemenea dificilă. Pornind de la faptul că desfășurarea unei reacții în stare solidă este un proces complex constînd din succesiunea unor procese elementare simple independente sau interdependente, viteza reacției globale va fi determinată de cea a procesului individual care are loc cu viteza cea mai redusă.

Se poate astfel alege drept criteriu de clasificare tipul procesului care limitează (și deci determină) cinetica globală a reacțiilor. Se pot distinge astfel:

— reacții controlate de difuzia reactanților prin stratul de produs;

—reacții controlate de viteza reacției chimice propriu-zise la interfețe;

— reacții controlate de nucleația noilor faze;

— reacții controlate de adsorbția și sublimarea reactanților etc.

Dezavantajul unei asemenea clasificări este în primul rînd faptul că nu sînt cunoscute mecanismele tuturor reacțiilor în stare solidă, iar în al doilea rînd o reacție poate inițial aparține unei clase iar într-o altă etapă (odată cu schimbarea procesului care controlează viteza globală) să treacă într-o altă categorie.

Se poate astfel conchide, așa cum arată Budnikov și Ghinstling, că încă nu există o sistematizare satisfăcătoare a tuturor tipurilor de reacții în stare solidă. Din motive de ordin metodic se va utiliza totuși clasificarea reacțiilor în stare solidă după criteriul procesului care controlează viteza globală a procesului.

VII.4.2. Caracterizarea generală a reacțiilor în stare solidă

Reacțiile care au loc între substanțe aflate în stare solidă prezintă particularități caracteristice care le deosebesc mult de reacțiile care au loc în soluții sau între gaze.

În soluții și în gaze mobilitatea mare a ionilor sau moleculelor face ca reacția să decurgă relativ ușor și în condiții care pot fi caracterizate prin legi statistice relativ simple. În contrast cu această situație reacțiile între substanțe solide se desfășoară între constituenți chimici mult mai puternic legați într-o structură cristalină în care, cel puțin în condițiile obișnuite de temperatură, mobilitatea lor este aproape neglijabilă față de nivelul pe care îl implică reacția chimică. De aici rezultă necesitatea măririi activității reactanților solizi în primul rînd prin ridicarea temperaturii pînă la nivelul de energie la care constituenții rețelelor cristaline ale reactanților devin capabili să-și părăsească locurile putînd reacționa între ei. Ca o consecință a relației, esențiale pentru toate fenomenele fizice și chimice, între structură și proprietățile materialelor, reactivitatea solidelor este însă esențial influențată de un mare număr de factori. Datele prezentate anterior privind structura cristalelor reale, defectele de diferite tipuri ale rețelei cristaline și evoluția lor cu variația temperaturii arată în mod clar că starea particulară structurală a rețelei unui reactant devine un parametru esențial al reactivității acesteia. Se poate afirma sub acest raport că reactivitatea unui cristal este cu atît mai redusă cu cît aceasta este mai aproape de structura perfectă și că sediile reactivității se află în acele locuri unde există defecte sau imperfecțiuni în ordinea cristalină ideală [12].

Ținînd seama de diversitatea structurilor defecte „ereditare", a defectelor ireversibile care își au originea în condițiile particulare de obținere a substanței solide respective, fiecare reactant solid distinct ca individ chimic, aproximînd practic perfect o formulă chimică, poate reprezenta o varietate de stări structurale mult diferite ca reactivitate. Caracterizarea cantitativă a tuturor acestor stări posibile este în prezent o sarcină extrem de dificilă. Reactivitatea deosebită a unor substanțe care în timpul reacției suferă descompuneri furnizînd reactanți „în stare născîndă" este încă o ilustrare a acestui aspect ca și creșterea reactivității în domeniul de temperatură al transformărilor polimorfe (efectul Hedvall) care a fost discutat anterior. Acțiunile activatoare ale energiei mecanice, ale mineralizatorilor, ale radiațiilor, ale schimbărilor în starea electrică sau magnetică a substanței fac de asemenea din caracterizarea condițiilor sistemului de reactanți în stare solidă o sarcină dificilă.

În soluții sau gaze amestecul speciilor reactante se face extrem de rapid realizîndu-se un contact foarte intim și practic total la scară ionică sau moleculară. După cum se cunoaște, contactul între granulele substanțelor solide reprezintă doar o fracțiune restrînsă din suprafața totală a acestora iar reacția poate începe și continua numai pornind de la aceste suprafețe de contact. Din această cauză, toți factorii care pot influența suprafața de contact a reactanților, cum ar fi de exemplu : gradul de dispersie, modul de aglomerare, fenomene interferente ca recristalizarea și sinterizarea, primesc o importanță deosebită. Trebuie avut de asemenea în vedere faptul că alături de importanța deosebită pe care o prezintă distribuția granulometrică a reactanților pentru condițiile de contact ale

acestora, mărirea gradului de dispersie aduce după sine o foarte importantă creștere a energiei libere superficiale care influențează de asemenea comportarea substanței. În altă ordine de idei, este necesar să avem în vedere că orice prezentare a stării de dispersie a unei substanțe solide reprezintă un anume grad de aproximație, forma și dimensiunile granulelor individuale neputînd fi decît statistic aproximate.

Spre deosebire de reacțiile din soluții sau dintre gaze în care în multe cazuri ciocnirea unui număr de molecule sau ioni duce la formarea aproape instantanee a unui anumit compus, reacțiile în stare solidă decurg dificil, în timp relativ îndelungat și au un caracter complex. Acest caracter complex se materializează prin desfășurarea reacției în etape, prin formarea de compuși intermediari care coexistă mult timp, sau chiar pînă la sfîrșit cu produsul dorit al reacției. Astfel, un compus ternar nu se formează niciodată prin reacția simultană a celor trei componenți ci el apare la capătul unui număr de etape dintr-o serie de interacțiuni binare între compușii binari intermediari sau între aceștia și reactanții inițiali.

Dacă în reacțiile în stare solidă combinațiile inițiale și cele finale nu formează soluții solide, atunci în cursul procesului activitățile lor termodinamice rămîn constante. De aici urmează că, exceptînd unele condiții speciale, astfel de reacții nu pot atinge echilibrul, sistemul constituit din mai multe faze solide fiind termodinamic instabil și că de regulă reacția decurge pînă la sfîrșit într-o direcție — sistemul ajunge într-o stare stabilă termodinamic numai după ce substanțele inițiale au fost consumate în întregime. Cu toate acestea în multe reacții desfășurate în amestecuri de substanțe solide în stare de pulberi, reacțiile nu sînt complete deoarece o parte din particulele solide ale unui reactant nu pot ajunge în contact cu particulele celuilalt reactant. Această cauză a transformării incomplete, legată de condițiile sterice determinate de distribuția granulometrică a reactanților, trebuie deosebită clar de factorii termodinamici ai echilibrului.

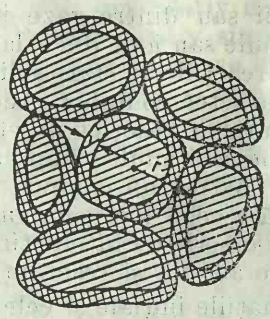
Sub aspectul condițiilor de echilibru, dacă efectul termic al reacției nu este însemnat iar diferența între capacitățile calorice ale reactanților inițiali și ale produșilor de reacție sînt însemnate, la o temperatură determinată se stabilește un echilibru; peste această temperatură reacția decurge pînă la sfîrșit într-un anumit sens, iar sub această temperatură — în sens contrar. Cu toate acestea, este îndoielnic că reacțiile de acest tip să fie într-adevăr efectiv reversibile [13]. Din punctul de vedere al sensului este clar că reacția între substanțe solide va decurge în sensul care corespunde micșorării energiei libere. Dacă la reacție iau parte numai substanțe solide, variațiile de entropie sînt de regulă mici și pot fi practic neglijate, sensul reacției putînd fi determinat de micșorarea entalpiei. Astfel de regulă reacțiile între substanțe solide trebuie să fie exoterme, generalizare utilă care stă la baza studiului acestora cu ajutorul analizei termice și analizei termice diferențiale.

VII.4.3. Desfășurarea reacției în stare solidă

La nivel macroscopic, reacția în stare solidă se inițiază la contactul între reactanți și duce la formarea unui strat de produs al reacției care separă spațial reactanții inițiali. Desfășurarea mai departe a reacției implică transportul de materie respectiv migrarea reactanților prin stratul de

produs. Reprezentarea schematică a acestei situaţii pentru o reacţie în stare solidă într-un amestec de pulberi este prezentat în fig. VII.5.

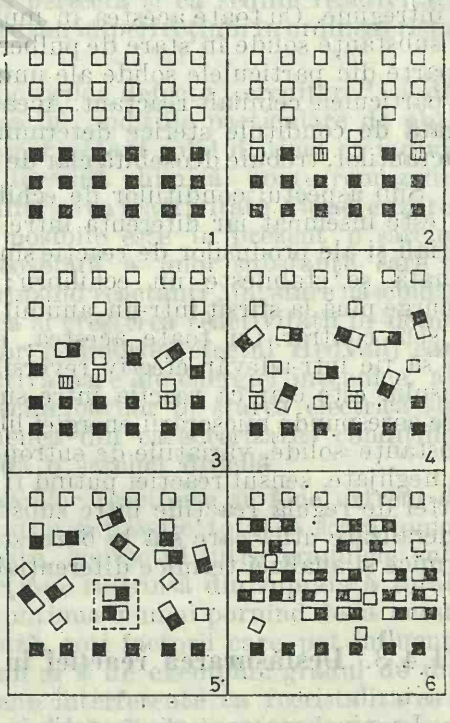
Luînd în considerare structura cristalină a reactanţilor, reacţia implică desprinderea din reţeaua cristalină a particulelor constituente ale reactanţilor, migrarea şi fixarea lor în reţeaua cristalină a partenerului de reacţie urmată de consolidarea structurii cristaline a produsului de reacţie



VII.5. Reprezentarea schematică a reactanţilor şi a stratului de produs nou format.

astfel format. Schema reacţiei în stare solidă la limitele de separaţie (interfeţele) între reactanţi solizi elaborată de Jander şi Weitendorf [14] este prezentată în fig. VII.6.

La temperaturi joase, situaţia limitei de separaţie a reţelelor cristaline a doi reactanţi solizi A şi B este reprezentată schematic în detaliul (1).



VII.6. Reprezentarea schematică a interacţiunii la limita de separaţie a reţelelor cristaline ale reactanţilor, într-o reacţie în stare solidă de tipul $A + B \rightarrow AB$: □ — reactant A; ■ — reactant B; ▨ — compus AB în „starea intermediară”; ▨■ — compus AB cristalizat în structura stabilă.

La temperaturi mai ridicate, reţelele cîştigă un anume grad de mobilitate în condiţionarea termodinamică şi cinetică discutată anterior (VII.1; VII.2), atomii marginali ai reţelei aflaţi în starea cea mai activă se des-

prind și prin „schimb de loc" se prind pe rețeaua celuilalt component. Se formează astfel un prim strat al produsului de reacție AB sub forma unei „stări intermediare" sau „de tranziție" (2). La temperaturi încă relativ joase, acest strat prezintă defecte și abateri atît sub aspectul stoechiometriei cît și sub acela al simetriei cristaline, aceasta din urmă putînd fi influențată și de structura partenerilor de reacție. Această stare de tranziție nu este limitată la formarea unui strat monomolecular de produs de reacție și se extinde de regulă pe o anume perioadă de desfășurare a reacției, perioadă care în primă aproximație variază cu temperatura și cu înrudirea reticulară a substanțelor inițiale și a celor nou formate. După cum au demonstrat Fricke, Hahn și Hüttig [15], astfel de stări activate se pot menține timp îndelungat dacă temperatura nu este suficient de ridicată ca autodifuzia provocată să ducă la formarea rapidă a stării stabile cu conținut mai redus de energie. Cu creșterea temperaturii se mărește concentrația „moleculelor" AB de compoziție normală care treptat dobîndesc simetria cristalină caracteristică pentru acest compus (detaliile 3, 4, 5, 6) alături de care rămîn resturi nereacționate din reactanții A și B.

Chiar în cazul unei reacții simple de formare a unui component nou din alții inițiali, cum este aceea prezentată mai sus, reacția se petrece într-un număr de etape corespunzînd unor procese elementare dependente sau independente cum sînt : transportul reactanților din interior la suprafața interfazică, reacția (activarea) reactanților pe această suprafață și transportul produselor de reacție în interiorul fazelor. În esență au loc fenomene de difuzie care produc o succesiune de fenomene de activare și dezactivare care se încheie cu formarea noului produs de reacție și cu corectarea structurii cristaline a acestuia. Studiind reacția de formare a gahnitului ($ZnO.Fe_2O_3$) conform :

$$ZnO + Fe_2O_3 \rightarrow ZnFe_2O_4,$$

Hüttig [16] urmărește în intervalul 300°—900°C variația mai multor proprietăți ale amestecului de reactanți ca : adsorbție, activitate catalitică, culoare, densitate, proprietăți magnetice, caracteristici structurale, din care se trag concluzii privind succesiunea fenomenelor care au loc, distingîndu-se un număr de șase etape principale :

a) acoperirea ;

b) activarea în urma formării „cvasimoleculelor", a peliculelor moleculare superficiale ;

c) dezactivarea peliculelor moleculare de suprafață ;

d) activarea în urma difuziei în volum ;

e) formarea produsului cristalin de reacție ;

f) corectarea defectelor rețelei cristaline a combinației nou formate.

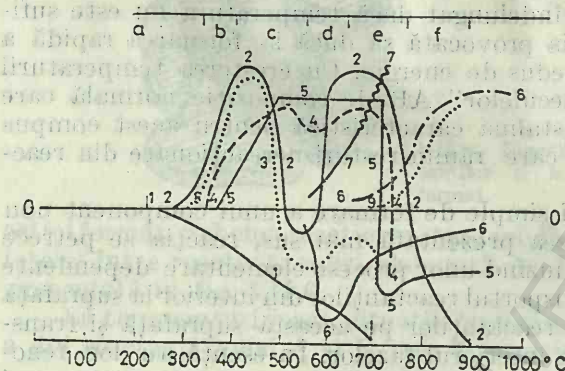
În fig. VII.7 sînt prezentate etapele principale ale reacției împreună cu evoluția proprietăților din care au fost deduse :

a) *Acoperirea* se caracterizează prin atingerea suprafeței substanțelor, lucru la care se ajunge deja în timpul amestecării și se mărește în timpul încălzirii, prin difuzie. Capacitatea de adsorbție a coloranților (curba 1 din fig. VII.7) scade, în acest caz exact ca și în mersul ulterior al procesului.

Folosind coloranți care se adsorb selectiv, se poate stabili că unul din reactanți „acoperă" pe celălalt. Componentul de „acoperire" este de obicei componentul care are temperatura de topire mai joasă.

b) *Perioada de activare* în urma formării „cvasimoleculelor" şi peliculelor moleculare de suprafaţă. În cazul amestecului de $ZnO+Fe_2O_3$ această perioadă (300—400°C) se caracterizează prin mărirea acţiunii catalitice a amestecului (curba 2) asupra reacţiei $2CO+O_2 \rightleftarrows 2CO_2$ (la 250°C), asupra vitezei de sorbţie a vaporilor de apă (curba 3); acţiunii catalitice asupra reacţiei $2N_2O = 2N_2 + O_2$ la temperatura de 510°C (curba 4) şi prin schimbarea culorii după scara Ostwald — curba 5.

c) *Perioada de dezactivare a peliculelor moleculare de suprafaţă.* Pentru amestecul de $ZnO + Fe_2O_3$ această perioadă are loc la 400—500°C. Se măreşte rezistenţa legăturii între reactanţi în pelicula superficială, în



VII.7. Studiul reacţiei $ZnO + Fe_2O_3 \rightarrow ZnFe_2O_4$: 1) adsorbţia de coloranţi; 2) acţiunea catalitică asupra reacţiei: $2CO + O_2 = CO_2$; 3) viteza de sorbţie a vaporilor de apă; 4) activitatea catalitică asupra reacţiei: $2N_2O = 2N_2 + O_2$; 5) colorarea; 6) greutatea specifică; 7) susceptibilitatea magnetică; 8) intensitatea liniilor $ZnFe_2O_4$ pe difractograma RX; 9) fluorescenţa.

urma cărui fapt, activitatea amestecului de reacţie scade. În unele amestecuri, de ex. $MgO + Fe_2O_3$, această perioadă nu se observă.

d) *Perioada de activare în urma difuziei interne* (*în volum*) sau începutul schimbului general de loc. În acest caz particulele unui component îşi pot schimba locurile în interiorul reţelei proprii, precum şi să difuzeze în reţeaua cristalină a altui component. Pentru amestecul de ZnO şi Fe_2O_3, această perioadă începe la 560—620°C şi se caracterizează prin mărirea acţiunii catalitice la început asupra reacţiei de oxidare a CO apoi asupra aceleia de descompunere a protoxidului de azot. Densitatea (curba 6 din fig. 7) în acest caz începe să scadă, iar susceptibilitatea magnetică (curba 7) începe să crească. Totuşi, pe debyegramă încă nu se observă linii mai pronunţate ale noii combinaţii.

e) *Perioada de formare a produsului cristalin de reacţie.* Are loc în acel caz, cînd în urma difuziei prelungite, concentraţia soluţiei solide (mai precis a fazei mixte dezordonate) a unui component în altul atinge o astfel de mărime încît devine posibilă separarea de cristale ale combinaţiei noi. Pentru amestecul în discuţie această perioadă începe la temperatura de 620—750 °C. În acest caz acţiunea catalitică a amestecului reactanţilor scade. Pe debyegrama lui apar primele linii ale produsului de reacţie (ferit de zinc) a căror intensitate (curba 8 din fig. 7) creşte tot timpul la fel ca şi diferenţa intensităţii fluorescenţei (curba 9) a oxidului de zinc pur şi a amestecului de reacţie (în cazul aceluiaşi tratament termic).

f) *Perioada corectării structurii reţelei cristaline*, a noii combinaţii. Iniţial cristalele combinaţiei nou formate au încă defecte de structură,

care la mărirea în continuare a temperaturii dispar în mare măsură şi se obţin debyegramele normale ale combinaţiei formate. Mărirea în continuare a temperaturii duce la recristalizarea colectivă a combinaţiei nou formate.

VII.4.4. Transportul de material

După cum s-a arătat, în desfăşurarea unei reacţii solid-solid fazele reactante se află într-un contact intim fiind separate între ele de limitele de fază (interfeţe) al reţelelor cristaline. Odată cu începerea reacţiei se formează un strat de produs al reacţiei între cele două faze reactante dînd naştere la două interfeţe de separaţie diferite, de exemplu pentru o reacţie simplă de tipul:

$$A_{solid} + B_{solid} \rightarrow AB_{solid}$$

cele două interfeţe formate fiind A/AB şi B/AB. Stratul de produs format creşte în grosime pînă cînd reţelele cristaline ale reactanţilor sînt complet consumate (în această prezentare a fenomenelor, schematizată, se face abstracţie de problema realizării contactului *tuturor* granulelor reactante).

Cele două procese de bază implicate de reacţia solid-solid vor fi prin urmare:

1) transportul reactanţilor prin stratul de produs;
2) reacţia chimică la interfaţa reactant/produs.

Vitezele relative ale acestor procese sînt cele care determină viteza generală a reacţiei. Se constată că în majoritatea reacţiilor între solide viteza reacţiei chimice pe interfeţe este mult mai mare, astfel că transportul reactanţilor prin stratul de produs joacă rolul determinant în stabilirea vitezei de reacţie.

În ceea ce priveşte mecanismul prin care se realizează transportul de material, acesta este neîndoielnic un proces de difuzie. Avînd în vedere că procesul de difuzie a fost discutat pe larg în cap. VI.1 nu se vor mai prezenta aici consideraţiile generale privind difuzia, energiile de activare şi mecanismele posibile de autodifuzie şi heterodifuzie. Conform lui Birchenall [17] de cele mai multe ori difuzia se realizează prin migrarea atomilor sau ionilor interstiţiali şi a lacunelor (vacanţelor). Energia de activare a procesului este proporţională cu suma entalpiilor de formare şi de migrare a defectelor, difuzia urmînd traseul cu cea mai mică energie de activare în cazul sistemului dat.

Procesele de difuzie pot fi clasificate sub aspectul traseului urmat în:

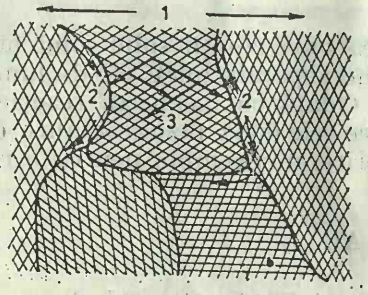
— difuzie în volum sau intracristalină în care particulele materiale difuzează prin reţeaua cristalină a substanţei;
— difuzie la limita de separaţie a cristalelor sau intercristalină (difuzie la interfeţe) în care particulele difuzează la limita de separaţie a două reţele cristaline;
— difuzie superficială — care decurge la suprafaţa liberă a granulei de material cristalin;

a căror prezentare schematică este redată în fig. VII.8.

Avînd în vedere că, după cum se cunoaşte, la colţurile, muchiile şi suprafeţele unei reţele cristaline, atomii şi ionii sînt mai slab legaţi şi

au un conţinut mai ridicat de energie liberă, energia de activare a difuziei superficiale şi a celei la limitele de separaţie sînt mai mici decît pentru difuzia în volum.

În transportul reactanţilor prin stratul de produs, difuzia la limitele de separaţie trebuie în consecinţă să fie favorizată în raport cu difuzia în volum însă acest lucru este riguros adevărat doar în cazul unei structuri



VII.8. Reprezentarea schematică a traseelor de difuzie: 1) superficială; 2) la limita de separaţie; 3) în volum.

cristaline cvasi perfecte a stratului de produs. Aprecierea reală a raportului celor două tipuri de difuzie la transportul de material trebuie să aibă în vedere structura reală a stratului de produs nou-format, adesea puternic defectă, problemă care va fi reluată ulterior.

În ceea ce priveşte preponderenţa fenomenului de difuzie într-una sau ambele variante menţionate în realizarea transportului de material în reacţiile solid-solid, există o unanimitate a concluziilor a numeroase cercetări experimentale. Problema speciilor care difuzează şi a mecanismului intern de realizare al procesului reprezintă însă o problemă mai complicată şi care, cel puţin pînă în prezent, nu este rezolvată pe deplin pentru toate tipurile de reacţii studiate între solide.

Dezvoltarea cunoştinţelor asupra structurii reale a cristalelor şi asupra rolului defectelor iniţiate de Frenkel, au fost dezvoltate de Wagner şi Shottky într-o tratare termodinamică a corpurilor solide care ia în consideraţie interacţiunea reţelei cristaline cu defectele. Pe această bază, Wagner dezvoltă teoria sa asupra interacţiunilor între solide cu formarea de faze noi bazată pe difuzie. Ideile de bază formulate şi fundamentate în lucrările sale s-au referit în primul rînd la procesele de oxidare ale metalelor la temperaturi ridicate fiind extinse ulterior cu succes la un mare număr de reacţii în stare solidă bazate pe difuzie în sisteme de săruri, silicaţi şi alte combinaţii.

După Wagner, difuzia şi prin urmare şi reacţiile în stare solidă care se realizează prin intermediul unui astfel de mecanism se realizează în cea mai mare măsură pe seama migrării ionilor şi electronilor condiţionată de starea de neechilibru a reţelei. Întrucît ionii se deplasează în reţea cu viteze diferite, şi sub acest aspect anionii prezintă în marea majoritate a cazurilor o mobilitate mai redusă decît a cationilor, rezultă în spiritul acestei teorii că difuzia şi deci reacţia în stare solidă se realizează predominant pe seama migrării cationilor. Astfel poate avea loc difuzia numai a unor cationi într-o anumită direcţie sau difuzia în sensuri contrare („la întîlnire"), a unor cationi diferiţi. În acest din urmă caz, atît sarcinile cît şi vitezele de migrare ale cationilor pot fi diferite. Din această cauză în ambele cazuri neutralitatea electrică a sistemului se realizează prin transportul complementar al electronilor; de exemplu,

mișcării fiecărui ion Mg^{2+} necompensat în cazul difuziei în sens contrar de către difuzia unui număr echivalent de ioni Al^{3+}, corespunzîndu-i deplasarea a doi electroni. Mobilitatea ionilor diferiți poate să fie și ea sensibil diferită, de exemplu mobilitățile ionilor Cu^{+} și Ag^{+} de migrarea cărora este legată reacția:

$$AgI + CuI \rightarrow (Ag, Cu)\,I$$

diferă între ele cu cca 50%. După cum arată Budnikov și Ghinstling în condițiile unei astfel de diferențe în mobilitatea ionilor care difuzează ia naștere un potențial electric care duce la o reglare a vitezei de migrare. Astfel viteza ionilor mai mobili, al căror gradient scade, se micșorează, iar aceea a ionilor mai puțini mobili crește, putîndu-se astfel vorbi de o viteză medie aproximativ egală a ionilor diferiți. Viteza medie a ionilor și electronilor și viteza determinată de migrarea lor a întregului proces de formare a fazei noi poate fi calculată după Wagner pe baza conductivităților electronice și ionice și a numărului de transport. Trebuie precizat faptul că difuzia orientată a ionilor este posibilă numai în cîmp electric sau în condițiile unei căderi de potențial chimic determinată de existența unui gradient de concentrație în sistemul reactant. În absența potențialului electric sau chimic migrarea ionilor este dezordonată, egală în medie în toate direcțiile, asemănătoare mișcării browniene în soluțiile coloidale [18]. Pentru silicați, de exemplu, conform experimentelor lui Wagner, pozițiile oxigenului sînt relativ fixe, presupunîndu-se că are loc numai difuzia cationilor în straturile de reacție [19]. Schema intuitivă pentru formarea forsteritului din oxid de magneziu și metasilicat de magneziu conform reacției:

$$MgO + MgSiO_3 \rightarrow Mg_2SiO_4$$

este următoarea:

dispunerea sistemului reactant:	MgO	Mg_2SiO_4	$MgSiO_3$
difuzia ionică:	$2Mg^{2+}$	$\rightleftarrows$	Si^{4+}
reacții la limitele de separație ale fazelor:	$4MgO$ $-2Mg^{2+}$ $+Si^{4+}$		$4MgSiO_3$ $-Si^{4+}$ $+2Mg^{2+}$
Produse ale reacției la limitele de separație:	Mg_2SiO_4		$3(Mg_2SiO_4)$

Reprezentînd în același mod reacția de formare a spinelului prin difuzia în sens contrar a ionilor Mg^{2+} și Al^{3+}, vom avea:

MgO	$MgAl_2O_4$	Al_2O_3
$3Mg^{2+}$	$\rightleftarrows$	$2Al^{3+}$
$4MgO$		$4Al_2O_3$
$-3Mg^{2+}$		$+3Mg^{2+}$
$+2Al^{3+}$		$-2Al^{3+}$
$MgAl_2O_4$		$3(MgAl_2O_4)$

În concepția aceluiași mecanism de difuzie reacția iodurilor de argint și mercur poate fi reprezentată ca :

$$AgI \mid Ag_2HgI_4 \mid HgI_2$$

$$2Ag^+ \rightleftarrows Hg^{2+}$$

$$4AgI \qquad 2HgI_2$$

$$-2Ag^+ \qquad -Hg^{2+}$$

$$+Hg^{2+} \qquad +2Ag^+$$

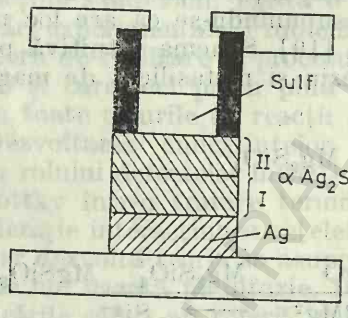
$$Ag_2HgI_4 \qquad Ag_2HgI_4$$

Numărul moleculelor de reactanți din schemele de reacție este determinat prin respectarea stoechiometriei reacției la limita de separație în condiția impusă de numărul ionilor care migrează (mai exact de numărul ionilor care sosesc la limita de fază respectivă).

Demonstrarea experimentală a unui asemenea mecanism de transport în reacțiile în stare solidă a fost realizată de Wagner [19] asupra reacției :

$$2Ag + S \rightarrow Ag_2S$$

Schema de principiu a montajului utilizat este prezentată în fig. VII.9.



VII.9. Schema montajului utilizat în studiul reacției $2Ag + S = Ag_2S$.

O placă de argint metalic este izolată de sulful topit prin două straturi egale de $\alpha\ Ag_2S$ numerotate I, II, începînd dinspre placa de argint. Încălzind sistemul la peste 220°C, în timp de o oră greutatea plăcii de argint a scăzut cu 108 mg.

Stratul I Ag_2S a crescut cu 2 mg.

Stratul II Ag_2S a crescut cu 126 mg.

Greutatea stoechiometric calculată a Ag_2S format prin reacția integrală :

$$2Ag + S \rightarrow Ag_2S$$

din cele 108 mg Ag metalic consumate trebuie să fie 124 mg. Se observă în mod clar că, în limitele erorilor experimentale, produsul de interacțiune se formează numai în stratul II Ag_2S și că reacția decurge de fapt la limita fazelor II Ag_2S//S deci argintul este transportat prin straturile de Ag_2S prin difuzie în timp ce sulful nu migrează spre placa de argint.

Pe baza acestor date, și cunoscînd că electroconductibilitatea sulfurii de argint este mixtă (ionică și electronică), mecanismul transportului de material exprimat prin schimbul de masă ar fi următorul:

Ca rezultat al difuziei ionilor de Ag^+ prin straturile de Ag_2S, se stabilește gradientul de concentrație al ionilor *excedentari* de Ag^+ care determină, pentru păstrarea neutralității electrice, transferul electronilor necesari spre interfața $IIAg_2S//S$. La contactul $Ag_2S//S$ electronii transformă atomii de sulf adsorbiți pe Ag_2S, în ioni S^{2-} care-și ocupă pozițiile anionice în prelungirea rețelei Ag_2S. Ionii Ag^+ atingînd limita de separație ocupă pozițiile corespunzătoare nou create, formîndu-se astfel un nou plan al rețelei Ag_2S, și astfel limita suprafeței de reacție S//AgS se deplasează mereu spre sulf. Procesul care determină viteza reacției este difuzia ionilor Ag^+ prin rețeaua cristalină a Ag_2S.

După cum arată Budnikov și Ghinstling, din cristalochimie și din teoria stării solide este bine cunoscută probabilitatea diferită de mișcare a ionilor de dimensiuni diferite abordată pe scurt în cele discutate anterior. Se cere de asemenea subliniat faptul că în rețele *ordonate* (sublinierea noastră) chiar mișcarea ionilor relativ mici dar purtători de sarcini ridicate (de ex. Al^{3+} și Si^{4+}) este destul de puțin probabilă. În anumite condiții, de exemplu în reacții ale carbonaților în care mișcarea unor ioni C^{4+} este foarte puțin probabilă se consideră posibilă migrarea ionilor de oxigen în rețea. Avînd meritul de a fi foarte fecundă și a permite înțelegerea unui mare număr de reacții bazate pe difuzie, teoria lui Wagner permite și stabilirea unei legături între difuzia ionilor și caracteristicile reacțiilor pe de o parte și conductivitățile ionice ale sistemelor implicate pe de altă parte [10, 21, 22].

Așa cum au arătat cercetări ulterioare, diversitatea modului de realizare a difuziei în reacțiile între corpuri solide nu poate fi redusă numai la mecanismul de migrare ionică pus în evidență de Wagner și colaboratorii săi.

Astfel pentru unele cazuri teoria lui Wagner a fost extinsă pentru a include și migrarea posibilă a anionilor [23—25].

Astfel dacă ne referim la reacția de formare a spinelului:

$$MgO + Al_2O_3 \rightarrow MgAl_2O_4$$

prezentată schematic anterior, prezentarea schematică generală a unei reacții de tipul $MeO + Me'_2O_3 \rightarrow MeMe'_2O_4$ poate fi făcută în trei variante principale: 1) difuzia în contracurent a ionilor Me^{2+} și Me^{3+} în spiritul teoriei clasice a lui Wagner; 2) și 3) difuzia anionului și a unuia din cei doi cationi. Folosind modul de reprezentare utilizat anterior putem reprezenta cele trei variante mai importante ca:

1) Difuzia în contracurent a cationilor:

MeO	$MeMe'_2O_4$	Me'_2O_3
$3Me^{2+}\rightarrow$		$\leftarrow 2Me'^{3+}$
$4MeO$		$4Me'^{3+}_2O_3$
$-3Me^{2+}$		$-2Me'^{3+}$
$+2Me'^{3+}$		$+3Me^{2+}$
$MeMe'_2O_4$		$3(MeMe'_2O_4)$

2) pentru migrarea cationului Me^{2+} și anionului O^{2-} avem:

$$\begin{array}{c|c|c} MeO & MeMe'_2O_4 & Me'_2O_3 \\ Me^{2+} \longrightarrow & & \\ O^{2-} \longrightarrow & & \end{array}$$

$$\begin{array}{cc} MeO & Me'_2O_3 \\ -Me^{2+} & +Me^{2+} \\ -O^{2-} & +O^{2-} \\ \hline O & MeMe'_2O_4 \end{array}$$

3) pentru migrarea cationului Me^{3+} și anionului O^{2-} avem:

$$\begin{array}{c|c|c} MeO & MeMe'_2O_4 & Me'_2O_3 \\ & & \leftarrow 2Me'^{3+} \\ & & \leftarrow 3O^{2-} \end{array}$$

$$\begin{array}{cc} MeO & Me'_2O_3 \\ +2Me^{3+} & -2Me'^{3+} \\ +3O^{2-} & -3O^{2-} \\ \hline MeMe'_2O_4 & O \end{array}$$

Prin extinderea gamei de mecanisme posibile de migrație, determinate de diferența speciilor de particule care migrează, s-a dezvoltat și necesitatea de a căuta căi de distincție între acestea, ceea ce a dus la o intensificare a studiilor de acest tip.

Utilizarea numai a legilor cinetice determinate experimental în scopul distincției între mecanismele de transport este însă dificilă și rezultatele trebuiesc tratate cu prudență. Astfel (ca să ne referim numai la două aspecte), pe deoparte în cursul unei reacții se poate schimba procesul elementar care determină viteza globală a reacției (procesul cel mai lent) care poate fi diferit în diverse etape ale reacției. Pe de altă parte deoarece difuzia are loc prin stratul de compus nou format a cărui structură puternic defectă trece printr-o succesiune de „stări intermediare" deosebit de active se poate schimba în mare măsură mobilitatea diverselor specii de particule transportate în diferite etape ale reacției.

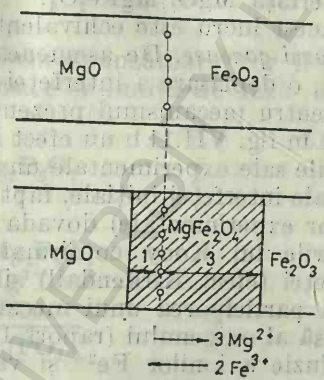
Informații deosebit de prețioase cu privire la natura speciilor care migrează poate oferi studiul localizării produsului de reacție față de interfața inițială între cei doi reactanți. Astfel, pentru schematizarea prezentată anterior a reacției generale de formare a spinelului $MeMe'_2O_4$ se vede că pentru cele trei mecanisme principale ilustrate, cantitățile de produs ale reacției formate la interfețele $MeO/MeMe'_2O_4$ și $Me_2O_3//MeMe'_2O_4$ sînt diferite și anume proporția este de 1:3 pentru mecanismul bazat pe difuzia în contracurent a cationilor, de 0:1 pentru mecanismul bazat pe difuzia cationului Me^{2+} și anionului O^{2-} respectiv de 1:0 pentru mecanismul bazat pe difuzia cationului Me'^{3+} și anionului O^{2-}.

Marcarea interfeței originale a reactanților (pentru exemplul de mai sus $MeO//Me'_2O_3$) cu repere inerte (fire de Au, Pt, etc.) sau utilizarea izotopilor radioactivi au permis stabilirea acestei localizări adică a proporțiilor în care produsul de reacție se formează de cele două părți ale interfeței originale de reacție prin tehnici metalografice sau radiochimice. S-au pus astfel în evidență și alte cazuri de migrare care nu se încadrează (cel puțin în stadiul actual) în imaginea de ansamblu oferită de teoria lui Wagner.

Aplicînd o astfel de tehnică la studiul reacţiei de formare a $MgFe_2O_4$ conform modelului general mai sus prezentat:

$$MgO + Fe_2O_3 \rightarrow MgFe_2O_4$$

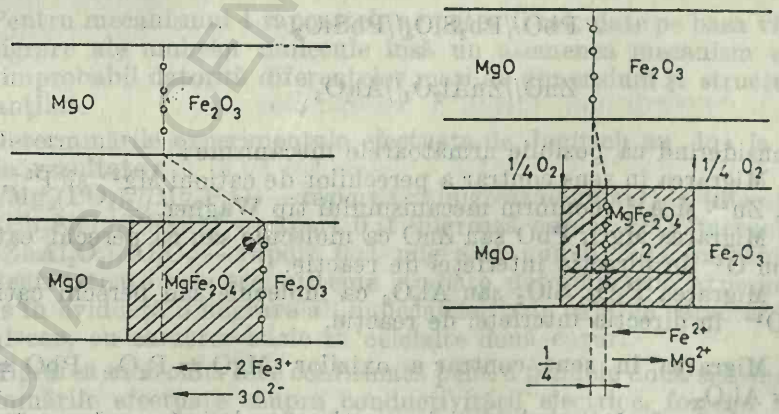
pentru mecanismul tip Wagner de difuzie în contracurent a ionilor, dispunerea sistemului de reacţie cu interfaţa originală marcată prin repere inerte înainte şi după reacţie este reprezentată conform fig. VII.10 în spiritul celor discutate mai sus (Kooy [24]).



VII.10. Difuziunea în contracurent a cationilor în cazul reacţiei: $MgO + Fe_2O_3 = MgFe_2O_4$.

După cum rezultă din figură, nu are loc nici o deplasare a reperelor inerte iniţiale, iar produsul de reacţie se formează în proporţia de 1:3 la interfeţele $MgO//MgFe_2O_4$ respectiv $Fe_2O_3//MgFe_2O_4$ aşa cum prevăd calculele prezentate anterior pentru sistemul $MeO//MeMe'_2O_4//Me'_2O_3$.

În ipoteza mecanismului bazat pe difuzia cationului Fe^{3+} şi O^{2-} reprezentată în fig. VII.a, formarea spinelului $MgFe_2O_4$ are loc de o singură parte a interfeţei originale aşa cum s-a discutat (de partea MgO) şi rezultă o deplasare a interfeţei originale. Reperele se deplasează rămînînd la interfaţa $MgFe_2O_4/Fe_2O_3$.



VII.11. a) Difuziunea Fe^{3+} asociată cu difuziunea O^{2-}; b) Difuziunea cu reducere la F

Pornind de la datele oferite de studiul sistemului $FeO—Fe_2O_3—MgO$ ca şi de la structura cunoscută a feritelor cu structură spinel, Kooy arată existenţa posibilă a unui alt mecanism conform căruia ionul Fe^{3+} este redus la interfaţa $Fe_2O_3//MgFe_2O_4$, difuzează prin stratul de spinel $MgFe_2O_4$ sub formă de Fe^{2+} şi este reoxidat la interfaţa $MgO//MgFe_2O_4$. Acest mecanism, prezentat în fig. VII.11 b, va avea drept consecinţă un raport de 1 :2 al cantităţilor de $MgFe_2O_4$ formate la interfeţele $MgO//MgFe_2O_4$ respectiv $Fe_2O_3//MgFe_2O_4$, faţă de raportul 1 :3 determinat de mecanismul tip Wagner. În acelaşi timp, va avea loc o degajare de oxigen la interfaţa $Fe_2O_3//MgFe_2O_4$ şi o absorbţie de oxigen echivalentă la interfaţa $MgO//MgFe_2O_4$.

Acest lucru este echivalent cu un transport de oxigen *prin intermediul fazei gazoase*. De asemenea va avea loc ca şi în cazul anterior prezentat, o deplasare a interfeţei iniţiale şi a reperelor inerte, apărînd deci atît pentru mecanismul prezentat în fig. VII.11a cît şi pentru cel prezentat în fig. VII.11 b un efect Kirkendall. Carter [26] a găsit în determinările sale experimentale un raport de 1 :2,7 al $MgFe_2O_4$ de cele două părţi ale interfeţei iniţiale, fapt pe care l-a interpretat ca fiind (în limita erorilor experimentale) dovada unui mecanism tip Wagner (raport 1 :3). Lucrările lui Kooy confirmate de Reijnen [27], bazate pe deplasarea interfeţei (efect Kirkendall) şi pe studiul sistemului $MgO—FeO—Fe_2O_3$ indică participarea unui mecanism cu difuzia Fe^{2+} şi transport în fază gazoasă al oxigenului (raport 1 :2). Conform acestora, natura participării la difuzie a ionilor Fe^{2+} şi variaţia raportului de formare al $MgFe_2O_4$ de cele două părţi ale interfeţei între 1 :2 şi 1 :3 vor depinde de temperatură şi de presiunea parţială a oxigenului în mediul gazos al reacţiei. Se pune deci în evidenţă posibilitatea unui proces de difuzie a cationilor asociat cu un transport de oxigen în fază gazoasă la nivelul interfeţelor de reacţie. Diversitatea mecanismelor de difuzie puse experimental în evidenţă de studiile interfeţei de reacţie şi ale repartizării produsului de reacţie la aceasta nu se opreşte la acest exemplu.

Eitel [28] prezintă o selecţie semnificativă a lucrărilor lui Jagitsch şi ale colaboratorilor afectate studiului interfeţelor de reacţie în sistemele:

$$MgO//Mg_3(PO_4)_2//Mg_2P_2O_7$$

$$PbO//Pb_2SiO_4//PbSiO_3$$

$$ZnO//ZnAl_2O_4//Al_2O_3$$

Considerînd ca posibile următoarele mecanisme:

1) Migrarea în sens contrar a perechilor de cationi Mg^{2+} şi P^{5+}, Pb^{2+} şi Si^{4+}, Zn^{2+} şi Al^{3+} conform mecanismului tip Wagner.

2) Migrarea MgO, PbO sau ZnO ca molecule sau ca perechi cation + + anion O^{2-} în direcţia interfeţei de reacţie.

3) Migrarea P_2O_5, SiO_2 sau Al_2O_3 ca molecule sau perechi cation + anion O^{2-} în direcţia interfeţei de reacţie.

4) Migrarea în sens contrar a oxizilor $MgO \leftrightarrows P_2O_5$, $PbO \leftrightarrows SiO_2$ $ZnO \leftrightarrows Al_2O_3$.

De cele două părţi ale limitei de reacţie ar trebui să apară următoarele cantităţi ale produsului de reacţie:

Pentru mecanismul 1 :

$8MgO$	$8Mg_2P_2O_7$	$4PbO$	$4PbSiO_3$		$4ZnO$	$4Al_2O_3$	
$-5Mg^{2+}$	$+5Mg^{2+}$	$-2Pb^{2+}$	$+2Pb^{2+}$		$-3Zn^{2+}$	$+3Zn^{2+}$	
$+2P^{5+}$	$-2P^{5+}$	$+Si^{4+}$	$-Si^{4+}$		$+2Al^{3+}$	$-2Al^{3+}$	
$Mg_3(PO_4)_2$	$7Mg_3(PO_4)_2$	Pb_2SiO_4	$3Pb_2SiO_4$		$ZnAl_2O_4$	$3ZnAl_2O_4$	
Raport	1 :7		1 :3			1 :3	

Pentru mecanismul 2 :

În toate cele trei cazuri raporturile corespunzătoare vor fi acelea între $Mg_2P_2O_7$, $PbSiO_3$ și Al_2O_3 nereacționate și limita de fază inițială adică de 0 :1. Spre exemplu :

$$MgO//Mg_3(PO_4)_2//Mg_2P_2O_7$$

$$Mg^{2+} \longrightarrow$$

$$O^{2-} \longrightarrow$$

MgO	$Mg_2P_2O_7$
$-Mg^{2+}$	$+Mg^{2+}$
$-O^{2-}$	$+O^{2-}$
O	$Mg_3(PO_4)_2$

Pentru mecanismul 3 :

Vor trebui să apară următoarele rapoarte de reacție :

$3MgO$	$3Mg_2P_2O_7$	$2PbO$	$2PbSiO_3$		ZnO	Al_2O_3
$+P_2O_5$	$-P_2O_5$	$+SiO_2$	$-SiO_2$		$+Al_2O_3$	$-Al_2O_3$
$Mg_3(PO_4)_2$	$2Mg_3(PO_4)_2$	Pb_2SiO_4	Pb_2SiO_4		$ZnAl_2O_4$	O
Raport : 1 :2			1 :1			1 :0

Pentru mecanismul 4 rapoartele ar putea fi calculate pe baza vitezelor de migrare ale ambelor molecule însă un asemenea mecanism este cu totul improbabil datorită diferențelor mari de dimensiuni și structură ale reactanților.

Determinările experimentale efectuate de Jagitsch au dus la următoarele rezultate :
$MgO//Mg_3(PO_4)_2//Mg_2P_2O_7$ — raport 1 :2 migrează numai P_2O_5 (mecanism 3)
$PbO//Pb_2SiO_4//PbSiO_3$ — raport 0 :1 migrează numai PbO (mecanism 2).
$ZnO//ZnAl_2O_4//Al_2O_3$ — raport 0 :1 migrează numai ZnO (mecanism 2).
Pentru toate cele trei sisteme studiate, determinările experimentale au pus în evidență o migrare a „moleculelor", de oxid cu caracter acid în primul caz, cu caracter bazic în celelalte două cazuri.

Migrarea moleculei este confirmată pentru primele două sisteme și de determinările efectuate asupra conductivității electrice, forțelor electromotoare și a numerelor de transport la migrarea prin produsul de reacție. Astfel migrarea ionică în timpul reacției este o foarte redusă fracțiune (ma-

ximum 1%) din viteza de reacție determinată experimental. Pentru $PbO//PbSiO_3$ și $ZnO//Al_2O_3$ procesul care controlează viteza de reacție este difuzia prin stratul de produs al reacției în timp ce pentru $MgO//Mg_2P_2O_7$ acesta este reprezentat de un efect de interfață fazală.

După cum arată Eitel, rezultatul principal al acestor studii este că nu există un mecanism unic, o schemă uniformă de desfășurare pentru reacțiile în stare solidă. Pot fi participante la transportul de material atît particule încărcate electric cît și particule neutre și chiar în unul și același sistem mecanismul poate fi diferit în condiții diferite de temperatură și în condiții diferite structurale.

Așadar, dacă există o opinie clară asupra rolului preponderent al difuziei ca mecanism de transport al materiei în reacțiile în faza solidă, nu este încă pe deplin clarificat și mai intim mecanismul însuși al acestei difuzii. Dacă pentru sistemele de halogenuri el este relativ bine stăpînit pentru difuzia „moleculelor" de oxid lucrurile sînt mai puțin clare. Avînd în vedere că pentru oxizi defectele predominante nu sînt cele create de agitația termică ci sînt datorite abaterilor de la stoechiometrie (cationi interstițiali la ZnO, lacune cationice în oxizii metalelor tranziționale, lacune anionice în alți oxizi etc.), numărul defectelor va depinde și de temperatură și de presiunea parțială a oxigenului în atmosfera de reacție. Aceasta, ca și apropierea mai mare de semiconductori decît de halogenuri din punctul de vedere al proprietăților electrice, fac ca mecanismele intime ale difuziei în sisteme de oxizi să nu fie pe deplin elucidate. Se admite ipoteza unei difuzii a perechii cation-anion în anumite condiții favorizate sau a difuziei cationului completată de deplasarea prin intermediul fazei gazoase a oxigenului sau chiar difuzia oxigenului printr-un mecanism bazat pe existența de vacanțe anionice de oxigen sau pe migrarea prin interstiții atunci cînd condițiile structurale o permit.

Există de asemenea ipoteza că formarea și migrarea moleculei este legată de asimetria sarcinii electrice la suprafața corpurilor solide [29].

În concluzie difuzia poate fi efectuată în majoritatea cazurilor de către cationi dar se cunosc și cazuri în care la difuzie participă atomi sau „molecule" neutre.

Indiscutabil însă, difuzia, mai ales prin mecanismele bazate pe existența vacanțelor și pe deplasarea în interstiții, rămîne mecanismul de bază al transportului de materie în reacțiile între substanțe în stare solidă.

VII.4.5. Succesiunea formării compușilor

O particularitate importantă a multor reacții în stare solidă o constituie desfășurarea procesului în trepte. Dacă în cazul interacțiunii între reactanți se pot obține diferite combinații, atunci procesul de formare al produsului final trece prin o serie de stadii sau trepte. Studiile lui Weier, Jander, Berejnoi, Bubennin, Toropov și altora au stabilit că ordinea de succesiune a produselor intermediare nu depinde de raportul între reactanți și amestecul inițial. Independent de valoarea acestui raport, produsul primar al reacției în amestecul de reactanți dat este o combinație determinată (tabelul VII.3), care se deosebește de obicei de altele posibile în sistem, prin temperatura de cristalizare cea mai ridicată. Aceasta reacționează mai departe cu unul din componenții materiei prime și

astfel pot apărea produsele intermediare care uneori reacţionează cu prima combinaţie sau alteori între ele şi în final se formează produsul final. Numărul stadiilor în diverse sisteme poate fi diferit.

Tabelul VII.3.

Sistemul	Raportul molar al oxizilor în combinaţia care se formează în sistem					Produsul primar al interacţiunii
$MgO-Al_2O_3$	1	1 : 6				$MgO \cdot Al_2O_3$
$CaO-Al_2O_3$	3	12 : 7	1	1 : 2	1 : 6	$CaO \cdot Al_2O_3$
$SrO-Al_2O_3$	3	2	1	1 : 2	1 : 6	$SrO \cdot Al_2O_3$
$BaO-Al_2O_3$	3	2	1		1 : 6	$BaO \cdot Al_2O_3$
$CaO-Fe_2O_3$		2	1	1 : 2		$2CaO \cdot Fe_2O_3$
$MgO-SiO_2$		2	1			$2MgO \cdot SiO_2$
$CaO-SiO_2$	3	2	3 : 2		1 : 1	$2CaO \cdot SiO_2$
$SrO-SiO_2$		2	1			$2SrO \cdot SiO_2$
$BaO-SiO_2$		2	1	2 : 3		$2BaO \cdot SiO_2$
$MgO-TiO_2$		2	1	1 : 2		$MgO \cdot TiO_2$
$CaO-TiO_2$		3 : 2	1			$CaO \cdot TiO_2$
$PbO-MoO_3$		2	1			$PbO \cdot MoO_3$
$PbO-WoO_3$		2	1			$PbO \cdot WO_3$

Interesant este faptul că, chiar în sisteme binare relativ simple ca : $CaO-SiO_2$; $MgO-SiO_2$; $BaO-SiO_2$; $CaO + Fe_2O_3$; $CaO + Al_2O_3$ etc., la temperatură constantă, procesul parcurge o serie de stadii. Astfel în cazul interacţiunii CaO cu SiO_2 luate în proporţia 1 :1 (fig. VII.12), la început se formează ortosilicat de calciu (A), alături de care apar mai departe straturi adiacente de silicat tricalcic şi de bisilicat tricalcic (2). Deoarece CaO difuzează sensibil mai rapid decît SiO_2 şi deoarece $3CaO \cdot SiO_2$ nu este stabil sub 1250°C, silicatul tricalcic dispare şi cresc straturile de $2CaO.SiO_2$ şi de $3CaO.2SiO_2$, în plus apare un strat nou de $CaO.SiO_2$ (3). În straturile următoare continuă formarea energică a metasilicatului $CaO.SiO_2$ a cărui compoziţie corespunde raportului componenţilor în masa iniţială (4) (fig. VII.12 şi VII.13).

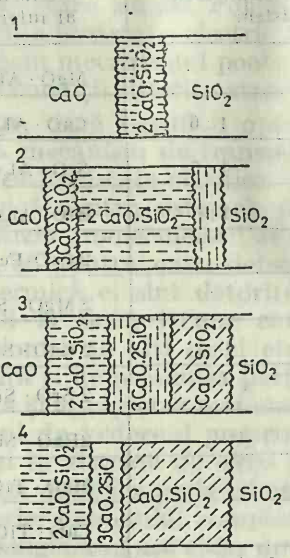
După datele lui Bubennin care a studiat interacţiunile chimice în sistemul $MgO-SiO_2$ la temperatura 1100—1170°C :

$$MgO.SiO_2 + MgO \rightarrow 2MgO.SiO_2$$

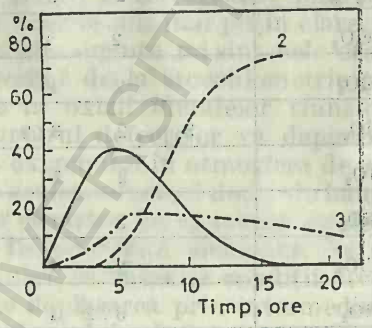
$$2MgO.SiO_2 + SiO_2 \rightarrow 2(MgO.SiO_2)$$

$$MgO + SiO_2 \rightarrow MgO.SiO_2$$

viteza primei din aceste trei interacțiuni este cea mai mare. De aceea la începutul procesului se observă formarea preferențială a ortosilicatului. Metasilicatul care apare (de ex. după reacția 3a) se transformă repede în $2MgO.SiO_2$. Numai ulterior, pe măsura legării MgO, SiO_2 rămas reacționează cu ortosilicatul dînd metasilicat. Situația este reflectată și de fig. VII.14.

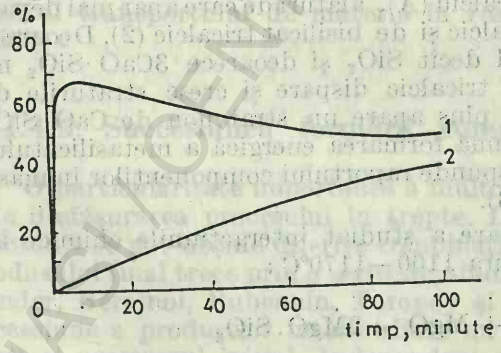


VII.12. Stadiile principale ale procesului de formare a $CaSiO_3$ prin interacțiunea CaO cu SiO_2, în amestec echimolecular.



VII.13. Succesiunea formării combinațiilor în amestecul echimolecular de CaO cu SiO_2, la temperatura de 1200°C.

După cum s-a amintit pe scurt în introducerea consacrată specificului reacțiilor în stare solidă, mai complex este mecanismul interacțiunii chimice în sisteme cu mulți componenți. Dintre ele prezintă interes sistemele



VII.14. Curbele de interacțiune ale amestecului echimolecular de SiO_2 cu MgO, la temperatura de 1170°C.

tricomponente $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ și $CaO-MgO-SiO_2$. Primul din ele prezintă mare interes în industria cimentului portland, cimentului cu zgură, zgurelor, produselor ceramice, iar al doilea pentru tehnologia

materialelor refractare. În sistemul $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ se cunosc două combinații ternare care se topesc congruent

gehlenit $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$

anortit $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$

După Lîghina, procesul de sinteză a anortitului din oxizi la temperatura de 1100—1200°C decurge în felul următor:

La început se formează ca produse intermediare $m\,CaO.nAl_2O_3$ (proporție 12 :7) silicat bicalcic β-$2CaO.SiO_2$ precum și metaaluminat și metasilicat de calciu:

$$m\,CaO + nAl_2O_3 \rightarrow m\,CaO\,.\,n\,Al_2O_3 \text{ (proporție 12 :7)}$$

$$2CaO + SiO_2 \rightarrow 2CaO.SiO_2$$

sau

$$m\,CaO.\,nAl_2O_3 + SiO_2 \rightarrow 2CaO.SiO_2 + CaO.Al_2O_3$$

$$2CaO.SiO_2 + Al_2O_3 \rightarrow CaO.Al_2O_3 + CaO.SiO_2$$

Apoi metaaluminatul și metasilicatul de calciu reacționează între ei formînd gehlenitul.

$$CaO.Al_2O_3 + CaO.SiO_2 \rightarrow 2CaO.Al_2O_3.SiO_2$$

și în fine reacția între gehlenit și SiO_2 rămas dă anortit.

$$2CaO.Al_2O_3.SiO_2 + 2SiO_2 \rightarrow CaO.Al_2O_3.2SiO_2 + CaO.SiO_2$$

Astfel gehlenitul este unul din produsele intermediare ale procesului de formare a anortitului din oxizi. O schemă a proceselor de obținere a gehlenitului și anortitului din oxizi — puțin diferită de aceasta, dar de asemenea în mai multe stadii — a fost descrisă la timpul său pe baza studiilor experimentale de Jander și Petri. Din observațiile lui Berejnoi, procesul de obținere al combinațiilor tricomponente în sistemul $CaO—MgO—SiO_2$, monticelit — $CaO.MgO.SiO_2$ și mervinitului $3CaO.MgO.2SiO_2$ constă de asemenea dintr-o serie de stadii dintre care primul este formarea de $2CaO.SiO_2$.

După Berejnoi și Kariakin [31] în sinteza cordieritului $2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$, din oxizii SiO_2, MgO și Al_2O_3, apare întîi spinelul de magneziu $MgO.Al_2O_3$, peste 1000°C apar și mici cantități de forsterit Mg_2SiO_4, cordieritul formîndu-se ca produs principal al reacției.

$$2(MgO.Al_2O_3) + 6SiO_2 \rightarrow 2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2 + SiO_2$$

cu viteze relativ reduse pînă la 1200—1250°C.

Pentru aceeaşi reacţie, pornind de la $MgCO_3$ calcinat, SiO_2 amorf şi oxid de aluminiu, Cini [32] indică succesiunea:

$$2Al_2O_3 + 8(MgO.SiO_2) \rightarrow 2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2 + 3(2MgO.SiO_2)$$

respectiv $2Al_2O_3 + 3SiO_2 + 2(MgO.SiO_2) \rightarrow 2MgO.2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ sau prin intermediul formării mulitului:

$$2(3Al_2O_3.2SiO_2) + 6(MgO.SiO_2) + 5SiO_2 \rightarrow 3(2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2)$$

Formarea compuşilor binari este la rîndul ei rezultatul altor reacţii în stare solidă. Fără a intra într-o discuţie de detaliu, putem menţiona că Lamar şi Warner [33], Sorrel [34] şi S. de Aza şi J. E. de Les Monteros [35] indică scheme diferite de desfăşurare a aceleiaşi reacţii, oferind încă o ilustrare a complexităţii reacţiilor în stare solidă.

VII.4.6. Stratul de produs al reacţiei

VII.4.6.1. Structura stratului de produs al reacţiei

Contactul între reactanţi este determinat de condiţiile iniţiale din amestecul de pulberi numai în momentul de start al reacţiei.

Într-o pulbere turnată liber (avînd o porozitate de cca 50 %) suprafaţa de contact reprezintă doar o fracţiune de 10^{-5} pînă la 10^{-6} din suprafaţa totală a particulelor, diversele metode folosite pentru compactizare ducînd la o anumită mărire a acestei proporţii fără a putea însă realiza nici pe departe un contact la nivelul celor realizate în soluţii sau gaze.

După cum s-a arătat anterior, la începutul reacţiei componentul mai mobil difuzează la suprafaţa componentului mai inert realizînd astfel „acoperirea" acestuia. Urmează apoi stadiile descrise de activare şi de formare a unui strat de produs al reacţiei, grosimea căruia creşte pe măsură ce reacţia progresează. Continuarea reacţiei devine astfel dependentă de posibilitatea difuziei unuia sau a mai multor reactanţi prin stratul de produs al reacţiei.

În măsura în care avem de a face cu o reţea cristalină continuă, ordonată a acestuia, condiţiile de difuzie sînt cele determinate prin legile difuziei discutate anterior. În cea mai mare parte a timpului de desfăşurare a reacţiei însă, structura produsului nou al reacţiei nu este la nivelul de ordine care să poată fi caracterizat numai prin concentraţia de echilibru a defectelor reversibile la o anumită temperatură. După cum subliniază Welsh [13] formarea produsului are loc deseori în condiţii care fac dificilă cristalizarea şi ca atare fac deosebit de probabilă apariţia a numeroase defecte de reţea. Unele din ele pot fi de aceeaşi natură ca şi defectele reversibile în stare de echilibru termodinamic (de ex. lacune), dar în număr mult mai mare decît acestea din urmă. În aceste condiţii procesul de difuzie poate decurge cu viteză mult mai mare, la aceasta putînd contribui şi existenţa unor defecte grosiere în reţea. În condiţiile de formare, reţeaua este mult timp imperfectă şi chiar roentgenografic amorfă. Dimensiunea foarte redusă a cristalitelor şi asamblarea lor imperfectă, existenţa dislocaţiilor şi fisurilor în cristalele defect formate, creşterea importantă a unor suprafeţe interfazale defecte pot duce la o intensificare deosebită a difuziei. Deşi mecanismul difuziei în reţele foarte puter-

nic defecte nu este pe deplin stabilit, numeroase cercetări experimentale atestă cu certitudine o mobilitate deosebită a elementelor unor reţele de acest tip. O difuzie astfel intensificată poate juca un rol predominant în asigurarea transportului de material în raport cu difuzia asigurată de cantitatea relativ redusă de defecte reversibile caracteristică structurilor cristaline bine organizate ale substanţelor.

Luarea în considerare a aspectelor strict structurale ale stratului de produs al reacţiei este îngreuiată de faptul că starea defectă structural a acestuia se modifică în timpul reacţiei pe măsura evoluţiei „stărilor intermediare" spre structura cristalină finală a compusului prin scăderea odată cu ridicarea temperaturii a concentraţiei defectelor ireversibile.

Una din sursele care pot determina apariţia unor macro defecte ca fisuri, pori etc. în stratul de produs nou format este neconcordanţa volumelor echivalente de produs cu cele de reactant din care s-au format. După Budnikov şi Ghinstling, din acest punct de vedere se pot distinge două cazuri principale:

În primul caz produsul de reacţie are un volum mai mic decît acela al reactantului reacţionat, pe granula căruia se depune stratul amintit. În acest caz stratul produsului este poros, afînat şi nu prezintă o rezistenţă sensibilă la pătrunderea celuilalt reactant în zona de reacţie.

În cel de al II-lea caz, volumul produsului format este mai mare decît volumul reactantului reacţionat. Stratul produsului este dens, lipsit de pori macroscopici, iar mersul în continuare al procesului depinde de difuzia unui reactant în altul prin acest strat. O deosebire reală între aceste două grupe de procese studiate a fost sesizată încă din 1923. Caracterul de rezistenţă al stratului se determină uşor în primă aproximaţie prin calcul. Astfel dacă $G_{r(react)}$ şi $G_{p(prod)}$ sînt respectiv greutatea reactantului şi a produsului obţinut din el (din ecuaţia reacţiei) iar $\rho_{react.}$ şi $\rho_{prod.}$ densităţile reactantului şi respectiv ale produsului, atunci în cazul volumului reactantului $\frac{G_r}{\rho_r}$ volumul produsului va fi $\frac{G_p}{\rho_p}$. Evident că la $\frac{G_p}{\rho_p} > \frac{G_r}{\rho_r}$ stratul este dens iar la $\frac{G_p}{\rho_p} < \frac{G_p}{\rho_r}$ stratul este poros. În practică se observă uneori devieri de la această lege. Explicaţia teoretică a acestor devieri a fost dată de Frank şi Van der Merve după părerea cărora stratul nou format are parametrii reţelei apropiaţi de cei ai substanţei iniţiale numai la diferenţa între volumele lor molare sub 15%. Dacă această diferenţă întrece 15%, produsele noi formate pot să se dezlipească de suprafaţa rectantului iniţial, ceea ce determină porozitate. Mai puţin întemeiată este ipoteza dependenţei caracteristicilor stratului, direct de raportul între densitatea produsului şi aceea a reactantului iniţial, deşi în cazuri izolate (de ex. la evaluarea proprietăţilor ale peliculelor de oxidare pe unele metale) o astfel de apreciere duce la concluzii juste.

VII.4.6.2. Apariţia şi creşterea centrelor de cristalizare ale produsului nou format. Rolul suprafeţei interfazale

După cum s-a discutat anterior, structura stratului de produs nou format exercită o influenţă considerabilă asupra difuziei reactanţilor prin el şi ca atare asupra continuării reacţiei. Aceasta s-a referit la uşu-

rința trecerii reactanților prin stratul de produs al reacției cu ajutorul macro-defectelor care sporesc considerabil posibilitățile difuziei.

Considerînd o reacție simplă în stare solidă, conform tipului:

$$A_{\text{solid}} + B_{\text{solid}} \rightarrow AB_{\text{solid}}$$

reacția va decurge (după difuzia reactantului A, mai mobil, prin stratul de produs AB) la suprafața limită de separație între produsul AB și reactantul B (în exemplul luat aici, mai inert).

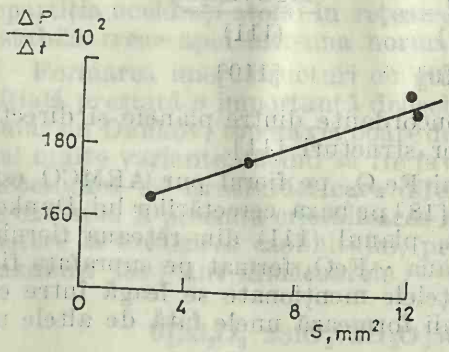
De aceea pentru unele reacții în stare solidă o importanță deosebită prezintă dezvoltarea și apariția acestei suprafețe, adică apariția și dezvoltarea centrelor de cristalizare ale produsului de reacție.

O altă serie de reacții, cum sînt reacțiile de descompunere termică ale unor combinații, includ în ele procesul de formare a unor centre active de reacție (centre a căror stare energetică favorabilă reacției e favorizată de structura unor zone cu exces de defecte) și dezvoltarea din ele a nucleelor stabile ale produsului, de creștere spațială a acestora din urmă cu formarea rețelei cristaline a noului compus.

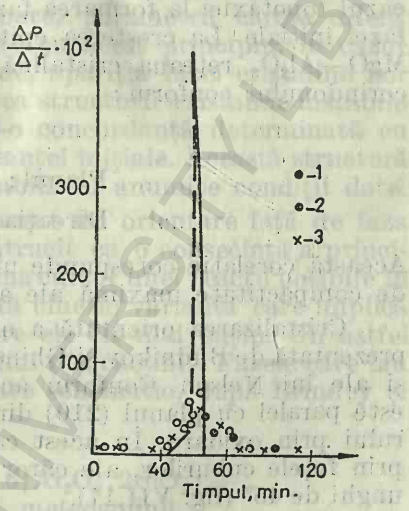
Într-o reacție în stare solidă care include nucleația și creșterea centrelor de cristalizare parametrii energetici legați de actul inițial al nucleației sînt cei caracteristici reacțiilor chimice în general, modificați de condițiile specifice mediului cristalin. De exemplu, la o reacție între gaze aprecierea se poate limita la variațiile de energie care rezultă din aducerea reactanților în condiții de apropiere (contact) suficient de strînse pentru ca formarea complexelor activate să fie energetic favorabilă. La o reacție în stare solidă există, pe lîngă acest aspect, interacțiuni puternice cu reactanții, cu rețeaua produsului de reacție și la interfața între vechea structură și cea nouă care urmează să se formeze [37]. Condițiile de nucleație devin de o mare varietate. Poziția de origine a nucleației este deseori localizată în poziții anumite și poate fi sau nu în echilibru termodinamic cu rețeaua „gazdă". Astfel ea poate fi reprezentată de anumite defecte punctiforme sau de o asociere a acestora care poate fi în principiu calculată utilizînd mecanica statistică, sau poate fi reprezentată de anumite defecte de neechilibru (ireversibile) de ordin superior ca o dislocație sau un defect de aranjare. Pe lîngă aceasta nucleele trebuie să atingă o dimensiune critică, care în cazul acesta nu este controlată numai de variația de energie liberă a reacției generale ci și de factori ca energiile libere interfaciale și energiile tensiunilor mecanice rezultate din incorporarea unei faze în alta cu coordonate diferite ale celulelor elementare.

După cum s-a arătat, fiind sediul reacției chimice propriu-zise, interfața reactant — produs de reacție prezintă o importanță deosebită pentru desfășurarea multor reacții în stare solidă iar rolul pe care-l joacă este dependent de caracteristicile structurale și energetice ale interfeței și de gradul de dezvoltare al acesteia, ambele aspecte fiind dependente de nucleația și creșterea centrelor de cristalizare ale fazei noi. Acest lucru este subliniat de faptul că în cinetica unor reacții în stare solidă nucleația este întotdeauna un factor important, într-o serie de cazuri putînd deveni procesul care controlează viteza globală a reacției. Mai mult decît atît, recunoașterea localizării procesului pe suprafața interfazică echivalează cu recunoașterea caracterului său autocatalitic, cu alte cuvinte cu existența unor reacții în care viteza de nucleație este influențată de gradul anterior de transformare, de proporția în care reacția s-a desfășurat pînă

în momentul luat în discuţie [18]. Această ipoteză, greu de demonstrat experimental prin măsurători directe, găseşte multiple confirmări indirecte pe deplin convingătoare. Astfel, studiind reacţiile de descompunere termică ale unor combinaţii, Osinovik [38] a demonstrat că dezvoltarea prealabilă a suprafeţei interfazice reactant iniţial//produs, de exemplu prin iluminarea parţială a preparatului de oxalat de argint sau prin iradierea cu electroni a preparatelor de azidă de bariu şi de oxalat de mercur,



VII.15. Influenţa iradierii prealabile a reactantului asupra descompunerii termice a oxalatului de mercur.



VII.16. Cinetica la 120°C a oxalatului de argint: 1) proba neiluminată; 2) proba iluminată, nemărunţită; 3) proba iluminată, mărunţită; $\Delta P/\Delta t$ — mm col.Hg/min.

accelerează substanţial procesul de descompunere termică al acestora Fig. VII. 15 prezintă dependenţa vitezei maxime de descompunere termică (la temperatura de 218°C) a oxalatului de mercur de suprafaţa, prealabil iradiată cu electroni, a preparatului.

Deteriorarea limitelor interfazice reactant iniţial // produs de reacţie, de exemplu prin mărunţirea mecanică a preparatului de oxalat de argint în prealabil expus parţial la lumină, duce după cum a arătat Osinovik la micşorarea vitezei de descompunere termică a acesui preparat (fig. VII.16).

VII.4.6.3. Orientarea cristalelor produsului de reacţie

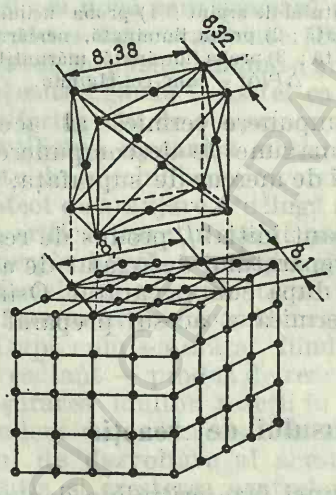
Atît la formarea cît şi la dispariţia unei faze cristaline deplasarea particulelor sale componente nu se desfăşoară statistic dezordonat ci în direcţii ordonate care depind de forma cristalografică a fazei iniţiale [18]. Se ştie că dezvoltarea cristalelor heteropolare din vapori sau din soluţie are loc prin depunerea ionilor la început pe muchiile sau vîrfurile cristalului ordonat şi fixarea ulterioară de noi ioni în apropiere de cei fixaţi anterior. O astfel de ordine se respectă la formarea fiecărui strat următor din cristal, iar complexul geometric apărut se aseamănă cu cel iniţial.

În numeroase reacţii în stare solidă, formarea reţelei cristaline a produsului de reacţie poate fi influenţat de structura reactanţilor iniţiali prezentînd o tendinţă de orientare faţă de aceştia. Tendinţa de creştere orientată a cristalelor unei faze nou formate pe una anterioară se numeşte epitaxie. Interacţiunea între cristalul purtător şi cel depus este în cazul epitaxiei foarte redusă, cum este de exemplu în cazul depunerii Fe, Co, Ni pe cristale de NaCl. Topotaxia este cazul extrem al epitaxiei, adică creşterea complet orientată a fazelor noi în raport cu cele iniţiale; în cazul topotaxiei la formarea fazei noi participă cel puţin un component al fazei iniţiale. La creşterea epitactică a spinelului la interfaţa de reacţie $MgO-Al_2O_3$ reţeaua cristalină a spinelului este orientată după cea a corindonului conform :

	Al_2O_3	$MgO.Al_2O_3$
Planul :	(0001)	(111)
Direcţia :	$[\bar{1}0\bar{1}0]$	[110]

Această corelaţie corespunde unei concordanţe dintre planele şi direcţia de compactitate maximă ale ambelor structuri [11].

Cristalizarea orientată a oxidului Fe_2O_3 pe fierul pur ARMCO este prezentată de Budnikov şi Ghinstling [18] pe baza cercetărilor lui Dankov şi ale lui Nelson. Conform acestora, planul (111) din reţeaua fierului este paralel cu planul (210) din reţeaua γ-FeO_3 format pe suprafaţa fierului prin oxidare. În acest caz, reţelele menţionate se leagă între ele prin feţele cuburilor, ale căror muchii formează unele faţă de altele un unghi de 45° (fig. VII.17).



VII.17. Concordanţa între reţele cristaline ale : *a*) α-Fe şi *b*) γ-Fe_2O_3 format prin oxidare.

În reţeaua Fe sînt arătaţi numai atomii de pe suprafaţa feţei (001), (010), (100). În celula elementară a γ-Fe_2O_3 sînt arătaţi numai atomii superficiali ai fierului.

Dimensiunile complecşilor geometrici cu asemănare limitată după care se leagă aceste reţele diferă între ele aproximativ cu 2,6 %. Toate acestea concordă cu datele electronografice, obţinute la oxidarea fierului,

și cu observațiile de la reducerea Fe_3O_4. Pe baza datelor teoretice și a multiplelor date experimentale asemănătoare cu cele citate, Dankov a formulat la timpul său un principiu important de concordanță dimensională și de orientare a structurii cristaline, care determină direcția transformării chimice la limita a două faze. Conform acestui principiu transformarea chimică pe suprafața corpului solid se desfășoară de așa manieră ca să se păstreze configurația atomilor fazei solide inițiale (sau să se modifice cît mai puțin) și în noua fază solidă. Rețeaua cristalină a fazei noi apărută în procesul arătat se unește cu rețeaua cristalină a fazei inițiale prin planuri cristaline asemănătoare, parametrii cărora diferă între ei cu valori minime. În conformitate cu acest principiu, în cazul descompunerii termice a substanțelor solide, apariția fazei cristaline noi la limita cu cea existentă are loc cu formarea structurii cristaline instabile forțate, în care atomii se distribuie într-o concordanță determinată cu repartiția acelorași atomi în rețeaua substanței inițiale. Această structură instabilă trece apoi într-una normală, stabilă în anumite condiții date.

Formarea unor structuri cu grad avansat de orientare față de faza inițială prezintă o importanță deosebită întrucît ca o consecință a principiului lui Dankov, topotaxia poate determina cursul unei reacții posibile în mai multe variante, făcînd să fie favorizată cinetic varianta care implică succesiunea de structurări care diferă între ele cît mai puțin. Un astfel de exemplu îl prezintă cristalizarea mulitului din caolinit. Fazele care iau naștere la încălzirea caolinitului, prezentate schematic, după Brindey și Nakahira [39] sînt următoarele:

$$6[Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O] \xrightarrow{500°C} \underset{\text{caolinit}}{} \quad \underset{\text{metacaolinit}}{6[Al_2O_3.2SiO_2]} +$$

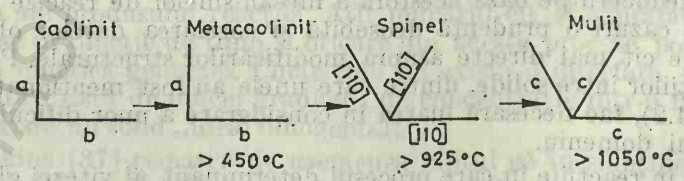
$$+ 12H_2O \xrightarrow{925°C} 3[2Al_2O_3.3SiO_2] +$$

rețeaua spinelică dezordonată (cu multe defecte)

$$+ 3SiO_2 \xrightarrow{> 1050°C} \underset{\text{mulit}}{2[3Al_2O_3.2SiO_2]} + 5SiO_2$$

Schema din figura VII.14 în care Dinescu [11] sintetizează transformările structurale care însoțesc această serie de reacții arată că la cca 500°C se formează rețeaua topotactică pseudocristalină a metacaolinitului după aceea a caolinitului.

În această rețea se mențin parametrii după axele *a* și *b* dar se micșorează cel după axa *c*. La aproximativ 925°C straturile de metacaolinit se



VII.18. Schema transformărilor structurale ale caolinitului la încălzire.

condensează formînd o rețea spinelică cu defecte avînd direcția [111] perpendiculară pe planul (001) al caolinitului iar direcția [110] paralelă cu axa b a acestuia. Peste 1050°C începe formarea mulitului, care cristalizează cu axa c paralelă direcției [110] a fazei spinelice.

Trebuie menționat că în unele cazuri procesul de formare a fazei noi poate decurge independent de forțele de orientare ale fazei inițiale. În acel caz nucleele fazei noi iau o orientare întîmplătoare în raport cu suprafața cristalină inițială, iar concordanța de orientare lipsește. Strict vorbind, transformarea fazică pe suprafața corpului solid decurge în direcția formării rețelei cristaline noi aflată în concordanță dimensională și de orientare cu rețeaua cristalină a suprafeței inițiale — în acel caz, cînd energia de deformare E a rețelei bidimensionale a fazei noi este mai mică decît lucrul A de formare al nucleului. În cazul cînd $E > A$ procesul merge într-o direcție care nu depinde de structura suprafeței fazei inițiale. În legătură cu cele expuse despre rolul suprafeței interfazice se recomandă folosirea posibilității de accelerare a reacției prin adăugarea produsului ei la substanța inițială. Încercările unor astfel de accelerări, în multe cazuri nu dau efect, ceea ce se poate explica pe baza principiului concordanței de orientare. Produsul introdus din afară nu poate fi legat cu substanța inițială sub raportul energetic și structuralo-spațial în așa măsură ca produsul care apare în procesul de reacție. Sub raport energetic și structural aceste produse de reacție nu sînt egale. Firește că produsul introdus din afară nu poate avea aceeași acțiune asupra reacției ca și faza cristalină care apare primar, elementele structurale ale căreia se află într-o concordanță cristalină spațială determinată cu elementele structurale ale fazei inițiale.

VII.4.7. Cinetica reacțiilor în stare solidă

VII.4.7.1. Generalități asupra utilizării datelor cinetice

Studiul cinetic al reacțiilor în stare solidă se realizează cel mai frecvent pe baza determinării variației gradului de transformare al reactanților (sau al unei mărimi fizice sau chimice proporționale cu acesta) în funcție de timp, pentru anumite condiții determinate (temperatură constantă, presiune constantă etc.). Dependențele studiate sînt exprimate funcțional în ecuații cinetice, a căror liniarizare permite determinarea constantelor de viteză și a energiilor de activare derivate din ecuațiile propuse.

Înainte de a prezenta forma unor ecuații cinetice ale tipurilor mai importante de reacții în stare solidă este necesar să se facă precizarea că utilizarea datelor cinetice în scopul determinării caracteristicilor menționate și a deducerii pe baza acestora a mecanismelor de reacție impune în numeroase cazuri o prudență deosebită și corelarea datelor obținute cu informațiile cît mai directe asupra modificărilor structurale. Particularitățile reacțiilor între solide, dintre care unele au fost menționate anterior (cap. VII.4.2), fac necesară luarea în considerare a unor dificultăți specifice acestui domeniu.

Astfel în reacțiile în care procesul determinant al vitezei globale este difuzia prin stratul de produs al reacției, la o structură cristalină a acestuia din urmă se face relativ ușor distincția între difuzia în volumul cristalelor

și difuzia la limitele de separație ale acestora care după cum se știe diferă sensibil în ceea ce privește energiile de activare și valoarea coeficienților de difuzie. Structura stratului de produs al reacției trece însă după cum s-a arătat, de la o stare avansată de dezordine, deosebit de activă, printr-o succesiune de stări intermediare active pînă la ordonarea deplină la nivelul concentrației de echilibru a defectelor reversibile de rețea. Difuzia are deci loc în decursul perioadei de reacție printr-un mediu cu grad de dezordine dificil de descris cantitativ și aflat într-o continuă modificare.

În multe din ecuațiile cinetice prezentate în literatură, dimensiunea granulelor de reactanți este reprezentată printr-o valoare, de exemplu raza particulelor sferice considerate echidimensionale. În raport cu aceasta, starea polidispersă a unui amestec de reactanți solizi prezintă diferențe importante privind dimensiunile și formele granulelor individuale față de care chiar introducerea în ecuație a unei distribuții granulometrice a reactanților reprezintă, încă, un anume grad de aproximație nu totdeauna neglijabil.

Forma și dimensiunile granulelor individuale pot duce nu numai la modificarea distanțelor de difuzie ci și la schimbarea esențială a condițiilor de contact între constituenți.

Dificultăți considerabile ridică deseori și respectarea în cursul desfășurării reacției a modelului geometric luat drept bază în calculul condițiilor de difuzie.

Nu în ultimul rînd, trebuie avută în vedere varietatea structurală pe care o pot prezenta reactanții utilizați în experimentări, deoarece una și aceeași substanță se poate comporta diferit după cantitatea defectelor ireversibile „ereditare" provenite din condițiile de obținere.

După cum arată Harrison [8] un aspect caracteristic reacțiilor în stare solidă este distrugerea totală a fazelor solide reactante. Aceste procese se disting deci net de reacțiile în gaze sau soluții lichide în care fluidul reactant există continuu în cursul reacției cu o variație continuă în activitățile componenților. În consecință noțiunea de „ordin de reacție" așa cum este înțeleasă în fazele fluide are la solide o aplicabilitate limitată. Ordinul unei reacții este definit în raport cu concentrațiile reactanților și pentru ca definiția să aibă un sens, concentrațiile trebuie să aibă valoare constantă în materialul reactant, ele pot varia în raport cu timpul dar nu cu poziția. Legi cinetice incluzînd puteri ale concentrațiilor vor apărea în mod normal numai dacă concentrațiile intermediarilor sînt legate direct de cele ale reactanților astfel încît concentrația intermediarilor să nu aibă o dependență proprie de timp. Ca un corolar, orice zonă de reacție trebuie să aibă o extensie anumită (fixă) în cursul reacției.

În reacțiile în stare solidă, una sau mai multe din aceste condiții nu sînt respectate. Zona de reacție constă deseori din suprafețele unor nuclee în creștere ale produsului reacției. Atît numărul cît și suprafața fiecărui nucleu cresc în funcție de timp și oricare din aceste procese poate determina legea cinetică generală. Chiar cînd nu există o interfață de reacție bine definită există de obicei gradienți de concentrație într-o fază solidă adică nu există un solid „ideal omogenizat".

Tompkins [37] remarcă de asemenea faptul că în soluțiile lichide și în gaze concentrația reactanților la nivelul zonei de reacție este în general uniformă, amestecarea făcîndu-se la nivel molecular, iar în reacțiile în stare solidă cel puțin un component trebuie să difuzeze în altul pentru ca reacția să aibă loc. Din această cauză conceptele privind concentrația și

mecanismele, derivate de la un ordin aparent de reacție, au o semnificație intrinsecă redusă, trebuind să fie utilizate cu prudență.

Dacă datele experimentale permit utilizarea noțiunii unei limite de separație geometrice între reactanți, viteza globală poate fi definită în raport cu viteza de avansare a interfeței de reacție (respectiv variația în funcție de timp a grosimii sau a greutății stratului de produs al reacției).

Concluziile trase din variația gradului de transformare în funcție de timp pe baza variației unei concentrații, ca de exemplu cantitatea de gaz produsă într-o reacție de descompunere termică, sau pe baza variației unei proprietăți medii macroscopice ca densitatea, trebuiesc însă privite cu precauție. Este necesar să se țină seama de faptul că relația matematică precum și energiile de activare derivate din coeficienții de temperatură asociați se schimbă descori pe măsură ce reacția progresează. Multe din ecuațiile folosite pentru descrierea rezultatelor nu sînt suficient de selective (nu fac suficientă distincție între mecanisme diferite) și sînt aproximativ valide doar pe o anume perioadă a reacției. Uneori chiar derivarea energiei de activare din relația uzuală a lui Arrhenius bazată pe dependența exponențială de temperatură a unui parametru legat de viteză poate fi invalidată de faptul că în procesul care determină viteza globală nu s-a atins echilibrul între speciile activate și cele neactivate conform unei distribuții Boltzmann.

Este necesar să se sublinieze că expresiile cinetice derivate din vitezele globale (generale) de reacție sînt insuficiente pentru a caracteriza mecanismul de reacție cu suficientă siguranță și de multe ori sînt necesare studii auxiliare care să determine cît mai direct parametrii specifici. Un bun exemplu în această direcție poate fi considerat studiul lui Garner și Wischen [37] asupra descompunerii termice a azidei de bariu, în care cinetica și energiile de activare au fost determinate separat pentru formarea nucleelor și pentru creșterea acestora, iar pe această bază s-a putut prevedea cinetica și energetica reacției generale de descompunere, care pe urmă au fost confirmate și experimental.

În cazurile cînd energia de activare variază pe măsura desfășurării procesului de reacție, derivarea unei viteze constante în raport cu timpul are o valoare redusă; viteza descrescîndă poate fi determinată de creșterea corespunzătoare a energiei de activare și relațiile între viteza de migrare a interfeței reactant produs și grosimea stratului de produs sînt nesigure.

Ca un aspect general se poate considera că într-o reacție în stare solidă, constituită dintr-o succesiune de n procese elementare, cinetica procesului, exprimată prin variația cu timpul a gradului de transformare G al reactanților inițiali este proporțională cu ΔC, forța motrice a procesului (gradientul de concentrație de exemplu) și invers proporțională cu rezistența W întîmpinată de reacție:

$$\frac{dG_i}{dt} = F_i \frac{\Delta C_i}{W_i}$$

în care deci: ΔC_i = forța motrice a procesului în etapa i (variația concentrației a unuia din reactanți).

F_i = suprafața de contact a reactanților în etapa considerată;

t = timpul

Forma integrală a ecuațiilor de tipul de mai sus poate fi stabilită numai pentru procese simplificate, în sisteme reactante în care s-au eliminat parametrii variabili ca: anizotropia componenților, forma neregulată a granulelor, transferul neomogen al căldurii; se consideră deobicei că se deplasează un singur component, produsul de reacție formează un strat pe suprafața granulelor, iar procesul este cvasistaționar adică respectă condiția [10]:

$$\frac{dG_i}{dt} = \frac{dG_j}{dt}$$

în unele cazuri introducîndu-se și alte ipoteze, restricții sau condiții impuse. La prezentarea cîtorva din ecuațiile cinetice folosite mai frecvent pentru reacțiile în stare solidă, pentru clasificarea acestora din urmă se va folosi totuși (vezi cap. VII.4.1) criteriul procesului care controlează viteza globală de reacție. După cum s-a arătat și anterior vom distinge:

1) Reacții controlate de viteza reacției chimice propriu-zise (reacții în domeniul cinetic).

2) Reacții controlate de viteza de formare a nucleelor.

3) Reacții controlate de viteza de difuzie a reactanților prin stratul de produs al reacției (reacții în domeniul de difuzie).

4) Reacții controlate de adsorbție, sublimare și alte fenomene.

5) Reacții controlate de mai multe mecanisme succesive.

VII.4.7.2. Reacții controlate de viteza reacției chimice propriu-zise

În cazul reacțiilor de acest tip, procesele de difuzie care asigură transportul de materie la interfața de reacție decurg cu viteze relativ mari în raport cu viteza interacțiunii chimice propriu-zise între reactanți pe suprafața de reacție. În acest mod procesul cel mai lent, reacția chimică propriu-zisă (bariera de potențial), devine procesul care controlează viteza globală a reacției.

În cazul reacțiilor în stare solidă, aria suprafeței de reacție nu este constantă în timp, cum se întîmplă în cazul reacțiilor în sisteme omogene; atunci, prin analogie cu reacțiile în sisteme omogene și luînd în considerare că aria suprafeței de contact a reactanților este variabilă în timp, se poate scrie [40], pentru viteza reacției relația generală:

$$\frac{dG}{dt} = K \cdot F \cdot C_1^m \, C_2^n \qquad \text{(VII.4.1)}$$

în care K = constanta vitezei de reacție;

F = aria suprafeței de contact între reactanți;

C_1, C_2 = concentrațiile reactanților la suprafața de interacțiune.

În cazul reacțiilor de ordinul 2, pentru care $m = n = 1$ relația (VII.4.1) devine:

$$\frac{dG}{dt} = K \cdot F \cdot C_1 \cdot C_2 \qquad \text{(VII.4.2)}$$

În continuare, pentru reacții de gradul I se poate scrie:

$$\frac{dG}{dt} = K.F.C \qquad \text{(VII.4.3)}$$

iar pentru cazul în care concentrațiile reactanților sînt constante în timp:

$$\frac{dG}{dt} = K_0 \cdot F_1 \qquad \text{(VII.4.4)}$$

Dacă și aria suprafeței de reacție este constantă F = constant, atunci

$$\frac{dG}{dt} = K^* \qquad \text{(VII.4.5)}$$

Pentru integrarea ecuațiilor (VII.4.1) — (VII.4.5) se înlocuiesc concentrațiile reactanților și aria suprafeței de reacție prin relații corespunzătoare în care acestea sînt exprimate în funcție de gradul de transformare G. Cînd $\frac{n}{m} = 1$ $C \cong (1 - G)$. Exprimarea ariei suprafeței de reacție în funcție de G depinde de forma particulelor. Pentru particule considerate sferice:

$$G = \frac{R^3 - (R - x)^3}{R^3} \qquad \text{(VII.4.6)}$$

în care x = grosimea stratului de produs. Rezultă că:

$$R - x = R\,(1 - G)^{1/3} \qquad \text{(VII.4.7)}$$

Aria suprafeței de reacție la un moment dat este:

$$F = 4\pi\,(R - x)^2 \qquad \text{(VII.4.8)}$$

Ținînd seama de relația (VII.4.7) se obține:

$$F = 4\pi\,R^2\,(1 - G)^{2/3} \qquad \text{(VII.4.9)}$$

din care rezultă prin analogie, pentru cazul general:

$$F = \varphi\,(1 - G)^{2/3}. \qquad \text{(VII.4.10)}$$

în care φ este un factor de formă. Pentru cazul formelor regulate valorile lui φ sînt: pentru sfera $\varphi = 4\pi R^2$, pentru cub $\varphi = 24R^2$ unde $R = \frac{L}{2}$, L fiind latura cubului, pentru cilindru $\varphi = 2\pi\,lR$ (l — lungimea cilindru-

lui, R — raza cilindrului). Pe baza considerațiilor de mai sus, relațiile (VII.4.2) — (VII.4.4) pot fi retranscrise sub forma:

$$\frac{dG}{dt} = k_2 (1 - G)^{8/3} \qquad \text{(VII.4.11)}$$

$$\frac{dG}{dt} = k_1 (1 - G)^{5/3} \qquad \text{(VII.4.12)}$$

$$\frac{dG}{dt} = k_0 (1 - G)^{2/3} \qquad \text{(VII.4.13)}$$

Formele finale ale ecuațiilor cinetice de aceste tipuri se obțin alegînd corect condițiile de integrare în funcție de specificul reacției studiate. De exemplu, funcția $(1-G)$ utilizată în mai multe din ecuații caracterizează concentrația substanței reactante în volum (C), în timp ce viteza reacției eterogene între două substanțe în domeniul cinetic este, strict vorbind, funcție de concentrația unuia din reactanți la suprafața celuilalt:

$$\frac{dG}{dt} = f(C_1) \qquad \text{(VII.4.14)}$$

Avînd însă în vedere că pentru tipul de reacție în discuție, viteza difuziei este sensibil mai mare decît viteza reacției propriu-zise se poate admite corect $C_1 = C$ și prin urmare să se utilizeze dependența vitezei de concentrația în volum a reactantului în locul concentrației acestuia la suprafața de reacție, mai greu de determinat direct. Cele arătate permit aprecierea dependenței vitezelor reacțiilor de acest tip de dimensiunea inițială a granulelor amestecului inițial.

Astfel pentru o reacție însoțită de variația concentrației unuia din reactanți la suprafața de reacție F și avînd la valoare constantă a suprafeței ordinul întîi, avem conform lui Budnikov și Ghinstling [18]:

$$\frac{dG}{dt} = K' (1 - G) [A' (1 - G)^{2/3}] \qquad \text{(VII.4.15)}$$

în care pentru o granulă sferică $A' = 4\pi R^2$.

Pentru numărul de granule N din unitatea de greutate a masei respective, rezultă:

$$\frac{dG}{dt} = K' (1 - G)^{5/3} A' N \qquad \text{(VII.4.16)}$$

unde $N = \dfrac{1}{4/3\pi R^3 \gamma}$ și γ = greutatea specifică reală a granulei. Introducînd valorile lui A' și N, viteza reacției de acest tip va fi dată de:

$$\frac{dG}{dt} = K R^{-1} (1 - G)^{5/3} \qquad \text{(VII.4.17)}$$

cu o nouă constantă K înglobînd mărimile constante rezultate.

Integrînd ecuația (VII.4.17), la condițiile inițiale $G = 0$ și $t = 0$), se ajunge la ecuația :

$$(1 - G)^{-2/3} - 1 = KR^{-1}t, \qquad \text{(VII.4.18)}$$

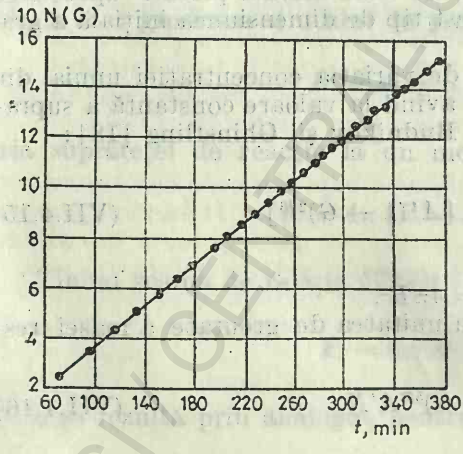
care permite caracterizarea dependenței vitezei procesului de raza particulelor amestecului inițial. Se vede ușor că ecuația (VII.4.18) se aplică de asemenea granulelor cubice dacă dimensiunea lor medie este egală cu R. Considerînd raza constantă și luînd $KR^{-1} = K'$ se poate scrie :

$$N_{(G)} = (1 - G)^{-2/3} - 1 = K't \qquad \text{(VII.4.18a)}$$

unde $N_{(G)}$ este după cum se vede valoarea funcției de G :

$$(1 - G)^{-2/3} - 1$$

Aplicabilitatea relației (VII.18a) în condițiile în care viteza procesului este limitată (controlată) de viteza reacției propriu-zise a fost confirmată experimental de Ghinstling și Fahdkina [41] prin studiul interacțiunii carbonatului de sodiu anhidru cu dioxid de siliciu la temperatura de 740°C. Pentru a limita rezistența (încetinirea) provocată de difuzie, reacția s-a desfășurat într-un amestec fin dispers al reactanților și în prezența unui mineralizator — fondant : clorura de sodiu. În fig. VII.19 este prezentată grafic variația valorilor funcției $N_{(G)}$ cu timpul de reacție.



VII.19. Cinetica interacțiunii Na_2CO_3 cu SiO_2 în prezența NaCl, la $[Na_2CO_3] : [SiO_2] = 1$, temperatura de 740°C și $r = 0{,}0036$ mm.

Desigur, dependențele exprimate prin ecuațiile prezentate se vor modifica în condițiile în care se modifică raportul de dimensiuni al reactanților sau timpul de contact dintre reactanți, fiind necesare alegerea cu grijă a tipului de ecuație (în funcție de premisele date privind concentrația, dimensiunile, forma, suprafața de contact) și a condițiilor de integrare. Aceasta, după cum s-a arătat, este o consecință firească a particularităților reacțiilor între solide.

VII.4.7.3. Reacţii controlate de viteza de nucleaţie

Aspectele de bază, inclusiv cele cinetice, pentru acest tip de reacţii au fost discutate în mare măsură în cap. VII.1.2 afectat transformărilor cu schimbarea stării de agregare, în legătură cu grupul numeros al reacţiilor de descompunere termică.

VII.4.7.4. Reacţii controlate de difuzie

Majoritatea reacţiilor în stare solidă duc la formarea între cei doi reactanţi a unui strat de produs al reacţiei. Cînd nu există condiţii care să favorizeze în mod deosebit difuzia prin acest strat (vezi cap. VII.4.6) procesul cel mai dificil, cel mai lent, care determină deci viteza globală a reacţiei devine tocmai difuzia reactanţilor prin stratul de produs al reacţiei.

VII.4.7.4.1. Tipuri de ecuaţii cinetice utilizate mai frecvent

Ecuaţia Jander

Considerînd că la reacţia a două substanţe A şi B care formează între ele un strat de produs AB, concentraţia componentului mai mobil A la limita de separaţie (plană) A//AB este constantă iar concentraţia sa la limita de separaţie B//AB este nulă deoarece viteza reacţiei chimice este mult mai mare decît viteza de difuzie a lui A, pornind de la legile difuziei ale lui Fick, Jander arată că pentru condiţii izoterme este valabilă relaţia :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_1}{x} \qquad \text{(VII.4.19)}$$

în care : x = grosimea stratului de produs reacţionat
t = timpul.

Prin integrare, în condiţiile iniţiale $t = 0$ $x = 0$, rezultă :

$$x = Kt^{1/2} \qquad \text{(VII.4.20)}$$

Pentru o granulă sferică de reactant mai inert (pe care se formează stratul de produs al reacţiei) înconjurată de granulele reactantului mai mobil :

$$K = \frac{K' DC_0}{R^2} \qquad \text{(VII.4.21)}$$

în care D = coeficientul de difuzie, C_0 = concentraţia componentului mobil la interfaţa de reacţie iar R = raza granulei componentului mai inert („acoperit"). Deoarece mărimea x a grosimii stratului de produs este greu de determinat experimental în amestecuri pulverulente, Jander l-a

exprimat prin gradul de transformare:

$$\frac{Y}{100} = \frac{4/3\,\pi R^3 - 4/3\,\pi\,(R-x)^3}{4/3\,\pi\,R^3} \qquad \text{(VII.4.22)}$$

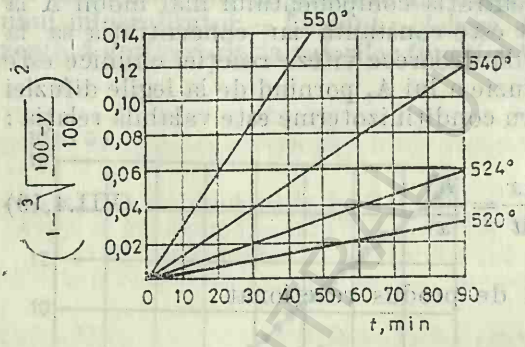
$$X = R\left(1 - \sqrt[3]{\frac{100-Y}{100}}\right) \qquad \text{(VII.4.23)}$$

și relația devine:

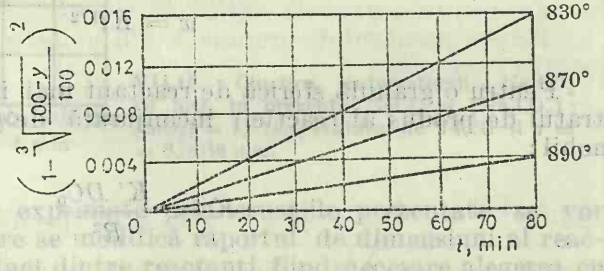
$$\left(1 - \sqrt[3]{\frac{100-Y}{100}}\right)^2 = Kt \qquad \text{(VII.4.24)}$$

în care Y = gradul de transformare al reactantului respectiv în produs exprimat în %. Jander a verificat experimental ecuația (VII.4.24) verificînd liniaritatea reprezentării expresiei: $\left(1 - \sqrt[3]{\frac{100-Y}{100}}\right)^2$ în funcție de durata de reacție la diverse temperaturi, pentru reacțiile între carbonatul de calciu și trioxidul de molibden, între carbonatul de bariu și bioxidul de siliciu și altele.

Unele din datele obținute sînt prezentate din fig. VII.20 a, b.



a



b

VII.20. Cinetica (după Jander) a reacțiilor: $CaCO_3 + MoO_3 = CaMoO_4 + CO_2$ (*a*) $BaCO_3 + SiO_2 = BaSiO_3 + CO_2$ (*b*)

Este necesar să se arate că verificările efectuate de Jander s-au efectuat mai ales în domeniul gradelor reduse de transformare, în reacțiile carbonaților gradul de transformare fiind sub 25 %, în majoritatea reacțiilor studiate nedepășind 40 % și niciodată nu a fost peste 80 %. În condițiile

experimentale ale lui Jander oxidul acid a fost luat într-un exces de 10 ori față de necesarul stoechiometric în raport cu carbonatul, valoarea funcției $\left(1-\sqrt[3]{\frac{100-Y}{100}}\right)^2$ fiind calculată în raport cu gradul de transformare al acestuia din urmă. Or, după cum arată Budnikov și Ghinstling, nu este indicat să se pornească în toate calculele de la gradul de transformare al unui reactant (în cazul dat, carbonatul) făcînd abstracție de identitatea reactantului mai mobil sau mai inert. În ecuația (VII.4.24) viteza procesului este derivată din variația gradului de transformare al reactantului mai inert (acoperit), nu și al reactantului mai mobil, or diferența dintre acestea poate fi considerabilă. Dealtfel abaterile de la ecuația lui Jander în domeniul gradelor mai ridicate de transformare sînt și mai explicabile dacă se ia în considerare faptul că utilizarea ecuației lui Fick pentru o interfață plană s-a făcut pentru o particulă sferică înconjurată de granulele reactantului mai mobil. Evident, cu cît $\frac{X}{R}$ tinde spre zero, adică grosimea produsului de reacție format deci și gradul de transformare sînt mai mici, condiția de difuzie aproximează mai bine premisa adoptată.

În concluzie, ecuația lui Jander exprimă destul de bine cinetica unor reacții în stare solidă controlate de difuzie mai ales în domeniul gradelor de transformare reduse și atunci cînd premisa adoptată (granula reactantului inert înconjurată de particule mai fine ale reactantului mai mobil care o îmbracă, asemănător condițiilor în care ar fi cufundată într-o „topitură" a acestora din urmă) este realizată steric. În scopul comparării ulterioare cu alte ecuații cinetice și pentru a utiliza aceeași expresie pentru gradul de transformare care s-a folosit în cazul reacțiilor controlate de viteza interacțiunii chimice propriu-zise, ecuația lui Jander poate fi scrisă într-o altă formă, de asemenea des utilizată.

După cum s-a arătat anterior (ecuația VII.4.7) pentru particule sferice:

$$R - X = R(1 - G)^{1/3}$$

în care G este gradul de transformare exprimat în raport cu unitatea iar X grosimea stratului de produs al reacției.

Rezultă:

$$X = R(1 - \sqrt[3]{1-G}) \qquad \text{(VII.4.25)}$$

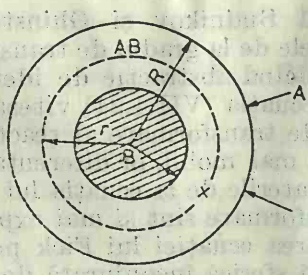
care substituită în ecuația (VII.4.24) duce la:

$$I_{(G)\text{Jander}} = 1 + (1 - G)^{2/3} - 2(1 - G)^{1/3} = \frac{K_J^2 \cdot t}{R^2} = K'_J t \qquad \text{(VII.4.26)}$$

Ecuația Ghinstling — Braunstein.

Considerînd imaginea generală și simplificată prezentată anterior pentru o reacție în stare solidă controlată de difuziunea reactanților prin stratul de produs, pentru cazul unei granule sferice de reactant mai „inert" pe care se formează stratul de produs al reacției, reprezentarea

schematică a sistemului în care are loc difuzia este cea din fig. VII.21. Dacă R este raza inițială a granulei reactantului „acoperit", r — raza granulei nereacționate după timpul t, x — grosimea stratului de produs al reacției, iar c — concentrația la un moment dat a reactantului mobil, la



VII. 21. Reprezentarea schematică a unei reacții în stare solidă a cărei cinetică este controlată de difuziune.

interfața de reacție, atunci considerînd particulele sferice se poate scrie [35] pentru procesul de difuzie:

$$\frac{dc}{dt} = D\left[\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial c}{\partial r}\right] \qquad \text{(VII.4.27)}$$

Considerînd că pentru o anumită valoarea a grosimii stratului de produs x — procesul este cvasi-staționar relația devine:

$$\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial c}{\partial r} = 0 \qquad \text{(VII.4.28)}$$

Notînd $\frac{\partial c}{\partial r} = u$, se obține:

$$\frac{\partial u}{\partial r} = -\frac{2}{r}u \qquad \text{(VII.4.29)}$$

care prin integrare, duce la:

$$\frac{\partial c}{\partial r} = \frac{k}{r^2} \qquad \text{(VII.4.30)}$$

Din relația (VII.4.30) rezultă, separînd variabilele:

$$\partial c = \frac{k}{r^2}\,\partial r$$

care integrată pentru condițiile la limită:

$r = R$ $c = c_1$ (concentrația reactantului mobil în amestec) $r = R - x$ $c = 0$

conduce la:

$$C_1 = k\frac{x}{R(R-x)} \qquad \text{(VII.4.31)}$$

sau:

$$k = \frac{C_1 R(R - x)}{x} \qquad \text{(VII.4.31')}$$

În continuare se ține seama și de condiția;

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D}{\varepsilon}\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right) r = R - x \qquad \text{(VII.4.32)}$$

în care ε este un coeficient de proporționalitate avînd valoarea:

$$\varepsilon = \frac{\gamma_s \cdot n}{M}$$

iar γ_s — greutatea specifică, M — greutatea moleculară și n — coeficientul stoechiometric al reacției.

Înlocuindu-se în relația (VII.4.32), relația care dă valoarea lui $\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)$ din (VII.4.30) iar pentru k s-a introdus expresia din (VII.4.31) se obține:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \frac{R}{x(R - x)} \qquad \text{(VII.4.33)}$$

în care: $k_1 = \frac{D}{\varepsilon} C_1$

Notînd $\frac{x}{R} = m$ și $\frac{dx}{dt} = W$, din relația (VII.4.33) se obține:

$$W = \frac{k^*}{(1 - m)m} \qquad \text{(VII.4.34)}$$

unde:

$$k^* = \frac{k_1}{R}$$

Deoarece pentru un sistem dat k^* este o constantă, rezultă că viteza procesului, W, prezintă un minim pentru $m = 0{,}5$. Ecuația (VII.4.33) conduce prin integrare la:

$$K't = x^2\left(1 - \frac{2}{3} \cdot \frac{x}{R}\right) \qquad \text{(VII.4.35)}$$

în care $K' = 2k_1$

Înlocuind în relația (VII.4.35) pe x prin gradul de transformare G, conform relației prezentate anterior:

$$x = R(1 - \sqrt[3]{1 - G}) \qquad \text{(VII.4.35)}$$

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Din relațiile (VII.4.25) și (VII.4.35) rezultă ecuația:

$$1 - (1 - G)^{2/3} - \frac{2}{3} G = K_0 t \qquad \text{(VII.4.36)}$$

în care

$$K_0 = \frac{K'}{R^2} = \frac{2DMC_1}{n \cdot \gamma_s \cdot R^2}.$$

Ecuația (VII.4.36) este cunoscută și sub numele de ecuația Ghinstling — Braunstein, cu care se poate calcula deci în orice moment gradul de transformare.

În condițiile cînd $\frac{x}{R} \to 0$ (cînd stratul de produs este suficient de subțire) atunci ecuația (VII.4.35) devine:

$$K't = X^2$$

sau:

$$X = k_0 t^{1/2}$$

care reprezintă ecuația lui Jander prezentată anterior.

Ecuația lui Carter

Analizînd condițiile de stabilire ale ecuației lui Jander, Carter [42] ajunge la concluzia că neconcordanțele constatate cu unele date experimentale sînt datorate a două inexactități:

— Utilizarea ecuației de difuzie pentru o interfață plană în cazul unei granule sferice, care după cum s-a arătat anterior face ca aproximația să fie corectă doar pentru grosimi mici ale stratului de produs format $\left(\frac{X}{R} \to 0\right)$ respectiv în domeniul gradelor de transformare reduse.

— Volumul produsului format a fost socotit ca fiind egal cu cel al reactantului pe a cărui granulă s-a format. Or, această condiție, respectiv faptul că volumul sferei care constă din reactantul nereacționat plus volumul stratului de produs a reacției să fie egal cu volumul inițial al particulei reactante, nu poate fi respectată întotdeauna. Premisa este corectă doar atunci cînd $X = 0$ adică la începutul reacției (sau cu aproximație tot la grosimi foarte mici ale stratului) sau dacă volumul unui echivalent de reactant și volumul unui echivalent al produsului de reacție sînt egale.

Carter arată că o condiție de bază în derivarea ecuației corecte este respectarea cît mai riguroasă a geometriei modelului propus împreună cu adoptarea unor premise corecte.

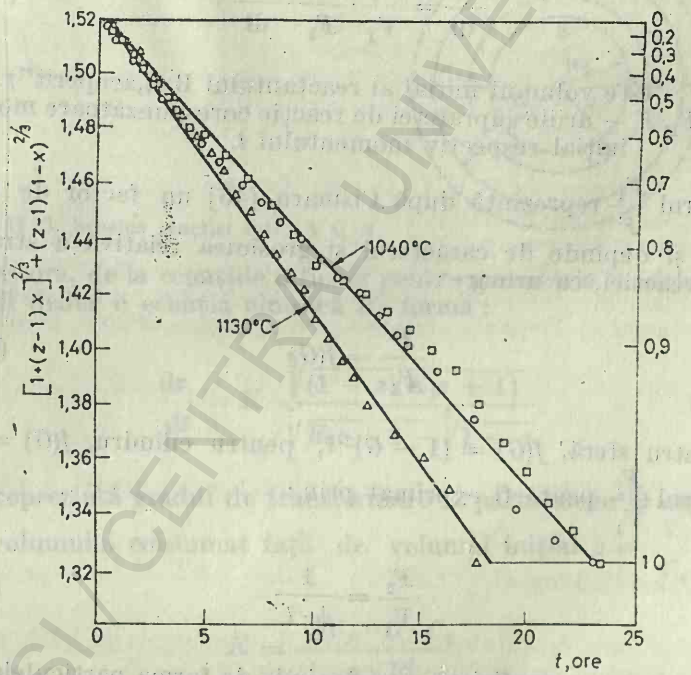
În modelul ales, o particulă sferică reacționează prin toată suprafața sa cu un reactant solid cu particule foarte fine sau cu un gaz. Considerînd la fel, un proces controlat de difuzia reactantului prin stratul de produs

al reacției și luînd în considerare și raportul real între volumul produsului format și volumul reactantului consumat în reacție, adică raportul volumelor lor echivalente, Carter deduce ecuația:

$$[1 + (z - 1)x]^{2/3} + (z - 1)\ (1 - x)^{2/3} = z + 2(1 - z)^{kt}/r_0^2 \qquad \text{(VII.4.37)}$$

în care: z — volumul produsului format din unitatea de volum de reactant consumat;
x — grosimea stratului de reacție;
t — timpul;
r_0 — raza inițială a reactantului
drept consecință a căreia reprezentarea grafică în funcție de timp a părții stîngi a ecuației trebuie să fie o dreaptă.

Realizînd verificarea experimentală prin studiul oxidării unor particule sferice de nichel selecționate într-o bandă granulometrică foarte îngustă, modelul matematic propus este verificat bine de datele experimentale pînă la un grad de oxidare de 100 % al sferelor de nichel, ceea ce se datorește după cum se pare respectării mai riguroase a premiselor adoptate, a geometriei modelului propus și utilizării unor particule sferice apro-



VII.22. Reprezentarea variației $[1 + (z - 1)x]^{2/3} + (z - 1)(1 - x)^{2/3}$ în funcție de timp, pentru oxidarea particulelor sferice de nichel în oxigen; □, ○ — sfere cu Ø ≃ 74 μm, la 1040°C; Δ-sfere cu Ø = 149 μm la 1130° C.

piate de caracterul monodispers. În fig. VII.22 sînt prezentate ca exemple reprezentările grafice ale unei părți din datele experimentale obținute de Carter pentru două fracțiuni granulometrice de pulberi sferice de nichel.

O ecuație pornind de la premise asemănătoare și luînd în considerare volumele diferite ale produsului de reacție și reactantului inițial bazată pe o analiză detaliată a acestui tip de reacție de către Valensi [43] duce pentru un raport al volumelor egal cu unitatea la ecuația lui Ghinstling și Braunstein. Dealtfel Carter [44] arată că includerea acestor considerații schimbă foarte puțin analiza datelor experimentale bazată pe ecuația lui Ghistling și Brounstein și afirmă că „Analiza lui Ghinstling și Brounstein este probabil atît de precisă cît o permite analiza oricăror date cinetice".

Ecuația Cismaru — Radovici

Verificînd concordanța datelor experimentale din studiul reacției $SiO_2 + CaSO_4$, cu ecuații cinetice de tipul celei a lui Ghinstling—Brounstein, și elaborînd o ecuație pentru cazul reacției între pulberile sferice, Cismaru [45] arată că în cazul general, cînd particulele au o formă oarecare, trecerea de la $\frac{dX}{dt}$ la $\frac{dG}{dt}$ se poate face pe baza relației:

$$\frac{dG}{dt} = \frac{F_1}{V_1} \cdot \frac{F}{F_1} \cdot \frac{dX}{dt} \qquad \text{(VII.4.38)}$$

în care V_1 este volumul inițial al reactantului B („acoperit")
F_1, F — ariile suprafeței de reacție corespunzătoare momentului inițial respectiv momentului t.

Factorul $\frac{F_1}{F}$ reprezintă după Cismaru [45] un factor de formă al granulelor și depinde de caracterul și grosimea relativă a stratului de produs al reacției, ca urmare:

$$\frac{F}{F_1} = f(G) \qquad \text{(VII.4.39)}$$

astfel, pentru sferă, $f(G) = (1 - G)^{2/3}$, pentru cilindru, $f(G) = (1 - G)$ etc. Factorul $\frac{F_1}{V_1}$ poate fi exprimat prin:

$$\frac{F_1}{V_1} = \frac{1}{\psi \cdot l} \qquad \text{(VII.4.40)}$$

în care: ψ este un coeficient care depinde de forma particulelor (pentru sferă este egal cu 1/3, pentru cub 1/6 etc.)
l — o dimensiune.

Luînd în considerare și faptul că, în principiu vorbind, volumul reactantului diferă de cel al produsului de reacție rezultat, Cismaru și Radovici [46] deduc o nouă ecuație pentru cinetica reacției între solide în formă de pulbere controlată de difuzie. Schema reacției între A și B caracteristică geometriei modelului adoptat este prezentat în fig. VII.23.

Condițiile de start se referă la un mol B avînd un volum molar V_B care reacționînd cu n moli A, avînd un volum molar V_A și o greutate moleculară M_A, dă naștere la m moli produs AB cu un volum molar V_{AB}. Se admite că:

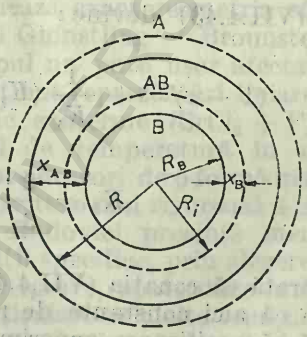
1) Coeficientul de difuzie al reactantului A către suprafața lui AB este mult mai mare decît coeficientul de difuzie prin stratul AB. Pe suprafața lui AB, concentrația lui A poate fi considerată constantă și uniformă pînă la consumarea sa completă (fie C_1 această concentrație).

2) Viteza de creștere a stratului de produs al reacției este aceeași pe toată suprafața lui B.

3) Viteza cu care A difuzează prin B este mult mai mică decît viteza cu care A reacționează cu B astfel că la limita B/AB concentrația lui A este egală cu zero.

4) Particulele B sînt sferice.

Pornind de la exprimarea gradului de transformare în funcție de volumele reactanților și produsului de reacție, respectiv de la grosimile stra-



VII.23. Schema reacției între A și B.

turilor acestora, de la ecuațiile difuziei pentru geometria modelului elaborat, autorii deduc o ecuația cinetică de forma:

$$\frac{dz}{dt} = K \frac{\sqrt[3]{(1-z)(K_1 z+1)}}{\sqrt[3]{K_1 z+1}-\sqrt[3]{1-z}} \qquad \text{(VII.4.41)}$$

în care z reprezintă gradul de transformare al particulelor B exprimat ca raportul volumului consumat față de volumul inițial $z = \frac{V_c}{V_i}$

$$K = \frac{3V_B \cdot D \cdot C_1}{n \cdot R_i^2}$$

Pentru $K_1 = 0$, adică pentru $m \cdot V_{AB} = V_B$ ecuația este redusă la:

$$\frac{dz}{dt} = -K \frac{\sqrt[3]{1-z}}{1-\sqrt[3]{1-z}}$$

care prin integrare duce la:

$$(1-z)^{2/3}+\frac{2}{3}z-1=\frac{2}{3}Kt=K't \qquad \text{(VII.4.42)}$$

care corespunde, cum arată autorii, ecuației Ghinstling-Brounstein. (Cum s-a arătat anterior, în cazul gradelor reduse de transformare, cînd grosimea produsului de reacție este foarte redusă, aceasta conduce la rîndul său la ecuația lui Jander.)

Prin integrarea ecuației (VII.4.41) se obține:

$$-\frac{3}{2}(1-z)^{2/3}-\frac{3}{2K_1}(K_1z+1)^{2/3}=-Kt+C \qquad \text{(VII.4.43)}$$

pentru condițiile $t=0$, $z=0$, astfel că $C=-\frac{3}{2}\left(1+\frac{1}{K_1}\right)$

Ecuația (VII.4.43) devine:

$$(1-z)^{2/3}+\frac{1}{K_1}(K_1z+1)^{2/3}-\frac{1}{K_1}-1=K_2t \qquad \text{(VII.4.44)}$$

unde:

$$K_2=\frac{2}{3}K=\frac{2V_B\cdot D\cdot C_1}{n\cdot R_i^2}$$

Autorii arată că ecuația (VII.4.44) este identică cu ecuația lui Carter cu diferența că aici constanta de reacție apare în formă explicită, ceea ce înseamnă că verificarea experimentală a ecuației lui Carter este implicit valabilă și pentru ecuația (VII.4.44). În același timp, ecuația generală elaborată, conține ecuațiile Jander și Ghinstling — Brounstein drept cazuri particulare. Ea este dedusă dintr-o ecuație mai generală (vezi [46]):

$$\frac{dz}{dt}=\frac{1}{V_i}\cdot\frac{V_B}{V_{AB}}\cdot S\frac{dX_{AB}}{dt} \qquad \text{(VII.4.45)}$$

care poate fi în principiu explicitată pentru orice formă a particulelor.

Ecuația Dünwald Wagner [11,47]

Studiind procesele de oxidare, autorii menționați au găsit că cinetica unora din acestea poate fi exprimată prin:

$$G=1-\frac{G}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n}\exp\cdot(-n^2K_{DW}\cdot t) \qquad \text{(VII.4.46)}$$

în care n este o serie de întregi.

$$K_{DW}=\pi^2D/R^2$$

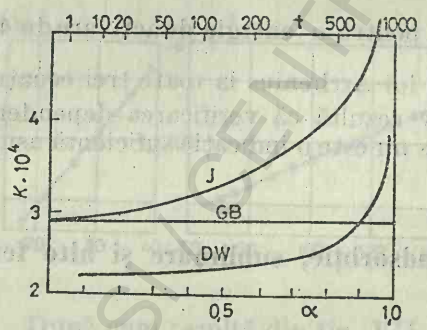
VII.4.7.4.2. Aprecierea comparativă a ecuațiilor prezentate

După Harrison [8] ecuația Dünwald — Wagner este aplicabilă difuziei cu constanta D în sau dinspre un sistem de particule sferice cu rază uniformă, cu o concentrație constantă la suprafață a speciilor care difuzează.

Ea nu este potrivită în situația existenței unei interfețe nete de reacție avansînd spre centrul particulelor sferice.

După cum s-a mai arătat, ecuația Jander și Ghinstling—Brounstein sînt abordări „cvasistaționare" ale difuziei în cazul unei interfețe de reacție care avansează, exprimînd într-o geometrie sferică de data aceasta situația care în solide semi-infinite duce la „legea parabolică" a difuziei. Ecuația Jander este o aproximație grosieră care ar trebui să fie utilizată numai la grade reduse de transformare. Ecuația Ghinstling — Brounstein, analogul adecvat în geometrie sferică al legii parabolice, trebuie să fie în cazuri practice aplicabilă pînă la valori ridicate ale gradului de transformare. Dependentă în principiu de constanța coeficientului de difuzie D și de măsura în care sistemul aproximează exact geometria sferică propusă, liniaritatea reprezentărilor funcției Ghinstling — Brounstein (membrul stîng al ecuației) în raport cu timpul nu pare ușor afectată de nici unul din acești factori. Harrison [8] a obținut reprezentări liniare ale funcției chiar în cazul unor reacții puternic exoterme ($SrCl_2 + F_2$) în care apărea neîndoielnic un gradient sensibil de temperatură în materialul reactant și în care proba era un cristal mare deseori de o formă mai degrabă neregulată. Ecuația Carter implică o respectare mai riguroasă a geometriei modelului propus. Ecuația Cismaru — Radovici prezintă meritul unei tratări generale, care în cazul unor condiții specifice, prin alegerea corectă a factorilor de formă și condițiilor de integrare, poate duce la forma cea mai adecvată și conține drept cazuri particulare celelalte ecuații discutate (Jander, Ghinstling — Brounstein, Carter). Ea întrunește deci în aceeași măsură aprecierile favorabile atribuite ecuației Ghinstling—Brounstein.

Giess[47] a efectuat compararea relațiilor Jander, Ghinstling—Brounstein și Dünwald—Wagner printr-o metodă originală.



VII.24. Variația K în funcție de α sau t.

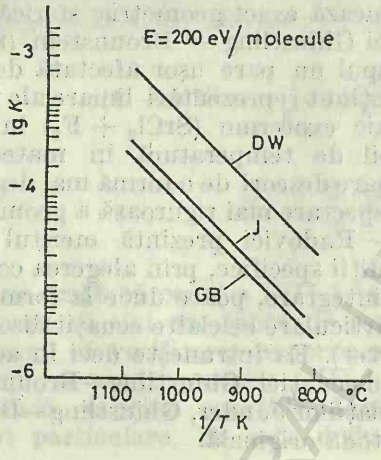
Considerînd ecuația Ghinstling — Brounstein ca fiind corectă și avînd o anumită valoare a lui K, se calculează pe această bază un domeniu de valori pentru α și t (α este gradul de transformare $= G$ în notația anterior folosită). Aceste valori sînt apoi utilizate pentru calcularea lui K după celelalte două ecuații. Situația este chiar aceea a unui cercetător care analizează date experimentale obținute într-un anumit ansamblu de condiții

ale sistemului de reacție folosind o ecuație care are alte condiții ale sistemului de reacție. Admițînd pentru $K_{GB} = 0{,}000284$, valorile constantelor K pentru celelalte două ecuații, calculate în funcție de aceasta și de variația lor cu α sau t, sînt prezentate în fig. VII.24.

Se observă că diferențele cele mai mari apar la începutul (DW) respectiv sfîrșitul reacției (J) ceea ce confirmă valabilitatea limitată a acestor ecuații; dintre acestea ecuația Ghinstling—Brounstein pare a fi, cum s-a mai arătat, cea mai apropiată de valorile experimentale.

Influența temperaturii

Considerînd că influența temperaturii este exprimată prin ecuația lui Arrhenius, Giess admite că relația Ghinstling—Brounstein este valabilă pentru un proces cu energia de activare de 2eV/mol (~ 46,1 kcal/mol). Valorile calculate de Giess la diferite temperaturi pentru $\alpha = 0{,}65$ cu ajutorul celor trei ecuații sînt prezentate în fig. VII.25. Liniaritatea repre-



VII.25. Variația K în funcție de temperatură.

zentărilor $\log K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ obținute pentru o energie de activare de 46,1 kcal/mol arată aplicabilitatea relației lui Arrhenius la toate trei ecuațiile.

În același timp, din acest motiv rezultă că verificarea dependenței de temperatură după relația Arrhenius nu este o indicație suficientă asupra validității unei ecuații cinetice.

VII.4.7.5. Reacții controlate de adsorbție, sublimare și alte fenomene

Alături de reacția chimică la interfața de reacție, de viteza de nucleație a fazei noi, de difuzia reactanților prin stratul de produs al reacției, o serie de alte procese elementare pot deveni la rîndul lor procesele care controlează viteza globală a reacției atunci cînd ele reprezintă etapa cea mai dificilă, mai lentă, a reacției în stare solidă. Vor exista astfel reacții în stare solidă controlate de fenomene de sublimare, de fenomene de adsorbție, de fenomene de recristalizare, sinterizare etc. Pentru cazul reac-

țiilor controlate de adsorbția unuia din reactanți pe granulele celuilalt, Budnikov și Ghinstling indică ecuația:

$$\frac{dG}{dt} = K \cdot P_A \frac{1}{1 + P_A \cdot b_A} \qquad \text{(VII.4.47)}$$

în care P_A — presiunea parțială a reactantului adsorbit pe adsorbant;
b_A — constantă.

Pentru cazul reacțiilor controlate de sublimarea unuia din reactanți, aceeași autori recomandă ecuația:

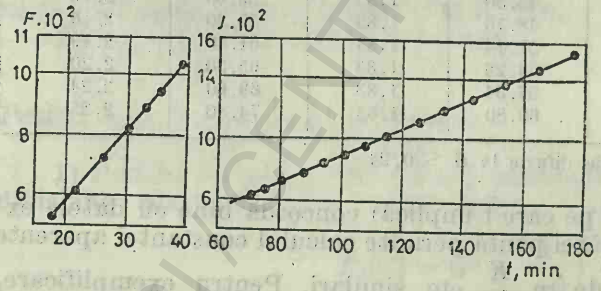
$$F_{(G)} = 1 - (1 - G)^{2/3} = K \cdot t \qquad \text{(VII.4.48)}$$

în care G reprezintă gradul de transformare în produs al reacției, al reactantului care sublimează.

Pentru cazul reacțiilor controlate de sinterizare, intensitatea procesului poate fi descrisă de una din ecuațiile care dau cinetica de creștere pentru „puntea" de legătură între granule și așa mai departe.

VII.4.7.6. Schimbarea procesului determinant în cursul reacției

După cum s-a mai amintit, în multe reacții în stare solidă este posibil ca pînă la un moment dat sau pînă la o anumită temperatură, viteza globală a reacției să fie determinată de un fenomen iar într-un stadiu următor, procesul care controlează viteza globală a reacției să se schimbe, ceea ce în mod obișnuit se reflectă în modificarea alurii curbelor cinetice (modificarea pantelor respectiv a constantelor aparente de viteză în cazul reprezentărilor liniare). Astfel, după Ghinstling și Fradkina [41] la reacția în condiții determinate a oxidului de molibden cu carbonat de calciu, viteza procesului este controlată la început de procesul de sublimare al MoO_3, caracterizabil prin ecuația (VII.4.48), iar după o durată de timp viteza procesului este controlată de difuzia prin stratul de molibdat de calciu format în cursul reacției, pentru caracterizarea procesului folosindu-se ecuația (VII.4.36) a lui Ghinstling și Brounstein.



VII.26. Cinetica reacției între $CaCO_3$ și MoO_3, la temperatura de 580°C, $[MoO_3]:[CaCO_3] = 3$; $r_{CaCO_3} = 0{,}13$ mm; $r_{MoO_3} = 0{,}064$ mm.

După cum rezultă din fig. VII.26, reprezentările liniare ale celor două ecuații $F_{(G)} = f(t)$ și $I_{(G)} = f(t)$ diferă net sub aspectul vitezei procesului.

Conform acelorași autori [41], în cazul reacției între SiO_2 (cuarț) și sodă are loc trecerea de la un proces controlat de viteza reacției chimice propriu-zise la unul controlat de difuzia prin stratul de produs al reacției. Există numeroase astfel de cazuri de schimbare a caracterului procesului determinant pentru reacția în stare solidă ceea ce impune, o dată în plus, o atenție deosebită în utilizarea datelor cinetice.

VII.4.7.7. Utilizarea ecuațiilor cinetice pentru reacțiile în stare solidă

După cum rezultă din cele discutate anterior, cele mai multe reacții în stare solidă pot fi reprezentate prin ecuații de tipul $F_{(G)} = K \cdot t$, în care G reprezintă gradul de transformare adică fracțiunea de reactant transformată la timpul t. Forma concretă a funcțiilor $F_{(G)}$ depinde de mecanismul reacției (de procesul elementar care controlează viteza reacției), de dimensiunea și forma particulelor reactante. În principiu, reprezentarea grafică a valorilor funcției $F_{(G)}$ pentru diferitele grade de transformare G în funcție de timpul t la care acestea au fost determinate este, dacă ecuația (respectiv mecanismul pe care-l implică) concordă bine cu datele experimentale, o dreaptă a cărei pantă permite calculul constantei aparente de viteză sau al factorilor de tip $\frac{K}{r^2}$ etc. similari. Pentru exemplificare, se vor prezenta datele experimentale obținute de Ghinstling și Fradkina [41] în studiul reacției între dioxidul de siliciu și carbonatul de sodiu în condiții determinate, în care pentru un grad de transformare $G > 0{,}24$ procesul este controlat de difuzia prin stratul de produs al reacției. Valorile $I_{(G)}$, K', sînt calculate conform ecuației Ghinstling—Brounstein.

Tabel VII.4

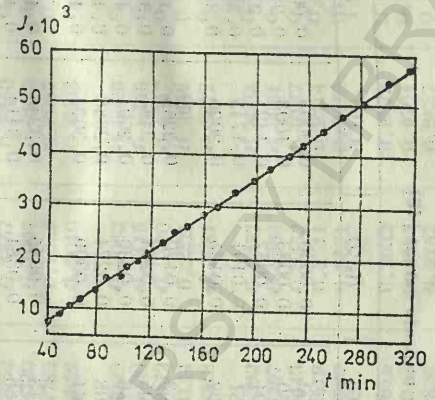
Cinetica interacțiunii carbonatului de sodiu cu dioxidul de siliciu * la $[SiO_2] : [Na_2CO_3] = 1$, dimensiunea granulelor de reactanți $r = 0{,}036$ mm și temperatura de 820°C.

t_{min}	$G_{(SiO_2)}$	$I_{(G)} \cdot 10^3$	$K'_{(G)} \cdot 10^4$	$I_{Ja} \cdot 10^3$	$K'_{Ja} \cdot 10^4$
41,5	0,2458	7,58	1,83	7,49	1,81
49,0	0,266	8,96	1,83	9,60	1,96
58,0	0,2876	10,60	1,83	11,39	1,96
67,0	0,307	12,23	1,82	13,30	1,98
77,0	0,328	14,13	1,83	15,40	2,00
84,5	0,3416	15,46	1,83	16,80	1,99
92,0	0,355	16,83	1,83	18,50	2,02
99,5	0,3686	18,22	1,83	20,20	2,02
108,5	0,382	19,83	1,82	21,90	2,03
118,0	0,396	21,50	1,82	23,90	2,02
127,0	0,409	23,14	1,82	25,90	2,04
137,0	0,424	25,03	1,82	28,20	2,06
146,5	0,4366	26,73	1,82	30,40	2,07
157,0	0,4500	28,70	1,82	32,70	2,08
168,0	0,4640	30,81	1,83	35,25	2,10
180,0	0,4776	33,00	1,83	37,90	2,10
193,0	0,492	35,30	1,83	40,90	2,12
206,0	0,505	37,58	1,82	43,65	2,12
220,0	0,5196	40,20	1,83	47,00	2,14
233,0	0,5322	42,56	1,83	49,90	2,14
248,0	0,546	45,30	1,83	53,60	2,16
263,5	0,560	48,16	1,83	56,30	2,18
280,0	0,574	51,14	1,83	61,40	2,19
296,0	0,5876	54,26	1,83	65,30	2,20
312,0	0,601	57,34	1,83	69,60	2,24
332,0	0,6156	60,80	1,83	74,40	2,25

* Cinetica este controlată de difuzie la $G > 0{,}24$

$$I_{(G)} = 1 - \frac{2}{3}G - (1-G)^{2/3} = K't \qquad \text{(VII.4.36)}$$

În tabelul nr. VII.4, alături de valorile I și K' astfel calculate, sînt prezentate pentru comparație și valorile funcției I_J și K'_J calculate conform ecuației lui Jander (VII.4.26). După cum reiese chiar din datele tabelului, liniaritatea dependenței de timp a funcției Ghinstling-Brounstein $I_{(G)}$ este evidentă — ceea ce rezultă din valoarea practic neschimbată



VII.27. Cinetica reacției între Na_2CO_3 și SiO_2, la temperatura de 820°C, $[Na_2CO_3] : [SiO_2] = 1$, dimensiunea granulelor de reactanți, $r = 0.036$ mm.

în tot intervalul studiat a valorii constantei K'. Valoarea lui K' obținută din calculul conform relației lui Jander prezintă o tendință continuă de creștere care arată neconcordanța datelor experimentale cu ecuația Jander și ilustrează creșterea abaterilor odată cu creșterea gradului de transformare conform celor discutate anterior.

Reprezentarea grafică a datelor, conform autorilor citați, este prezentată în fig. VII.27, și ilustrează convingător liniaritatea dependenței $I_{(G)} = f(t)$.

Pentru a facilita prelucrarea datelor experimentale în studiul cinetic al reacțiilor în stare solidă, Sharp, Brindley și Narahari-Ahar [48] prezintă în formă tabelată valoarea funcțiilor de G(în notația autorilor, gradul de transformare este notat α) pentru valorile gradului de transformare de la 0 pînă la 0,99 cu un increment de 0,01. Valorile calculate de autorii citați sînt prezentate în tabelul VII.5. [48].

Ecuațiile cinetice selecționate sînt:

Pentru reacții controlate de difuzie

1) Pentru un proces de difuzie unidimensională cu coeficient de difuziune constant, legea parabolică:

$$D_1(G) = G^2 = \frac{k}{x^2} t$$

în care $2x$ este grosimea stratului de reacție.

2) Pentru un proces de difuzie bidimensional într-un cilindru de rază r:

$$D_2(G) = (1 - G) \ln (1 - G) + G = \frac{k}{r^2} t$$

care implică un volum al produsului de reacție egal cu al reactantului inițial.

Tabelul VII.5.

Valoarea diferitelor funcții de G în cîteva ecuații cinetice utilizate curent [48]

G	$D_1(G)$	$D_2(G)$	$D_3(G)$	$D_4(G)$	$F_1(G)$	$R_2(G)$	$R_3(G)$	$A_2(G)$	$A_3(G)$	G
0,0000	0,0000	−0,0000	0,0000	0,0000	−0,0000	0,0000	0,0000	0,0005	0,0067	0,0000
0,0100	0,0001	0,0001	0,0000	0,0000	−0,0101	0,0050	0,0033	0,1003	0,2158	0,0100
0,0200	0,0004	0,0002	0,0000	0,0000	−0,0202	0,0101	0,0067	0,1421	0,2724	0,0200
0,0300	0,0009	0,0005	0,0001	0,0001	−0,0305	0,0151	0,0101	0,1745	0,3123	0,0300
0,0400	0,0016	0,0008	0,0002	0,0002	−0,0408	0,0202	0,0135	0,2020	0,3443	0,0400
0,0500	0,0025	0,0013	0,0003	0,0003	−0,0513	0,0253	0,0170	0,2265	0,3716	0,0500
0,0600	0,0036	0,0018	0,0004	0,0004	−0,619	0,0305	0,0204	0,2487	0,3955	0,0600
0,0700	0,0049	0,0025	0,0006	0,0006	−0,0726	0,0356	0,0239	0,2694	0,4171	0,0700
0,0800	0,0064	0,0033	0,0008	0,0007	−0,0834	0,0408	0,0274	0,2888	0,4369	0,0800
0,0900	0,0081	0,0042	0,0010	0,0009	−0,0943	0,0461	0,0309	0,3071	0,4552	0,0900
0,1000	0,0100	0,0052	0,0012	0,0012	−0,1054	0,0513	0,0345	0,3246	0,4723	0,1000
0,1100	0,0121	0,0063	0,0015	0,0014	−0,1165	0,0566	0,0381	0,3414	0,4884	0,1100
0,1200	0,0144	0,0075	0,0017	0,0017	−0,1278	0,0619	0,0417	0,3575	0,5037	0,1200
0,1300	0,0169	0,0088	0,0021	0,0020	−0,1393	0,0673	0,0454	0,3732	0,5183	0,1300
0,1400	0,0196	0,0103	0,0024	0,0023	−0,1508	0,0726	0,0490	0,3884	0,5323	0,1400
0,1500	0,0225	0,0119	0,0028	0,0027	−0,1625	0,0780	0,0527	0,4031	0,5457	0,1500
0,1600	0,0256	0,0135	0,0032	0,0031	−0,1744	0,0835	0,0565	0,4176	0,5587	0,1600
0,1700	0,0289	0,0153	0,0036	0,0035	−0,1863	0,0890	0,0602	0,4317	0,5712	0,1770
0,1800	0,0324	0,0173	0,0041	0,0039	−0,1985	0,0945	0,0640	0,4455	0,5833	0,1800
0,1900	0,0361	0,0193	0,0046	0,0044	−0,2107	0,1000	0,0678	0,4590	0,5951	0,1900
0,2000	0,0400	0,0215	0,0051	0,0049	−0,2231	0,1056	0,0717	0,4724	0,6065	0,2000
0,2100	0,0441	0,0238	0,0057	0,0054	−0,2357	0,1112	0,0756	0,4855	0,6177	0,2100
0,2200	0,0484	0,0262	0,0063	0,0060	−0,2485	0,1168	0,0795	0,4985	0,6287	0,2200
0,2300	0,0529	0,0287	0,0070	0,0066	−0,2614	0,1225	0,0834	0,5112	0,6394	0,2300
0,2400	0,0576	0,0314	0,0076	0,0072	−0,2744	0,1282	0,0874	0,5239	0,6499	0,2400
0,2500	0,0625	0,0342	0,0084	0,0079	−0,2877	0,1340	0,0914	0,5364	0,6601	0,2500
0,2600	0,0676	0,0372	0,0091	0,0085	−0,3011	0,1398	0,0955	0,5487	0,6703	0,2600
0,2700	0,0729	0,0403	0,0099	0,0093	−0,3147	0,1456	0,0996	0,5610	0,6802	0,2700
0,2800	0,0784	0,0435	0,0108	0,0100	−0,3285	0,1515	0,1037	0,5732	0,6900	0,2800
0,2900	0,0841	0,0468	0,0116	0,0108	−0,3425	0,1574	0,1079	0,5852	0,6997	0,2900

G	$D_1(G)$	$D_2(G)$	$D_3(G)$	$D_4(G)$	$F_1(G)$	$R_2(G)$	$R_3(G)$	$A_2(G)$	$A_3(G)$	G
0,3000	0,0900	0,0503	0,0126	0,0116	−0,3567	0,1633	0,1121	0,5972	0,7092	0,3000
0,3100	0,0961	0,0540	0,0135	0,0125	−0,3711	0,1693	0,1163	0,6091	0,7186	0,3100
0,3200	0,1024	0,0577	0,0146	0,0134	−0,3857	0,1754	0,1206	0,6210	0,7279	0,3200
0,3300	0,1089	0,0617	0,0156	0,0143	−0,4005	0,1815	0,1250	0,6328	0,7371	0,3300
0,3400	0,1156	0,0658	0,0167	0,0153	−0,4155	0,1876	0,1293	0,6446	0,7462	0,3400
0,3500	0,1225	0,0700	0,0179	0,0163	−0,4306	0,1938	0,1338	0,6563	0,7552	0,3500
0,3600	0,1296	0,0744	0,0191	0,0173	−0,4463	0,2000	0,1382	0,6680	0,7642	0,3600
0,3700	0,1369	0,0789	0,0204	0,0184	−0,4620	0,2063	0,1427	0,6797	0,7731	0,3700
0,3800	0,1444	0,0836	0,0217	0,0196	−0,4780	0,2126	0,1473	0,6914	0,7819	0,3800
0,3900	0,1521	0,0885	0,0231	0,0207	−0,4943	0,2190	0,1519	0,7031	0,7907	0,3900
0,4000	0,1600	0,0935	0,0245	0,0220	−0,5108	0,2254	0,1566	0,7145	0,7994	0,4000
0,4100	0,1681	0,0987	0,0260	0,0232	−0,5276	0,2319	0,1613	0,7264	0,8081	0,4100
0,4200	0,1764	0,1041	0,0276	0,0245	−0,5447	0,2384	0,1660	0,7381	0,8167	0,4200
0,4300	0,1849	0,1096	0,0292	0,0259	−0,5621	0,2450	0,1709	0,7497	0,8253	0,4300
0,4400	0,1936	0,1153	0,0309	0,0273	−0,5798	0,2517	0,1757	0,7615	0,8339	0,4400
0,4500	0,2025	0,1212	0,0326	0,0287	−0,5978	0,2584	0,1807	0,7732	0,8424	0,4500
0,4600	0,2116	0,1273	0,0345	0,0302	−0,6162	0,2652	0,1857	0,7850	0,8510	0,4600
0,4700	0,2209	0,1335	0,0364	0,0318	−0,6349	0,2720	0,1907	0,7968	0,8595	0,4700
0,4800	0,2304	0,1400	0,0384	0,0334	−0,6539	0,2789	0,1959	0,8087	0,8680	0,4800
0,49000	0,2401	0,1466	0,0404	0,0350	−0,6733	0,2859	0,2010	0,8206	0,8765	0,4900
0,5000	0,2500	0,1534	0,0426	0,0367	−0,6931	0,2929	0,2063	0,8326	0,8850	0,5000
0,5100	0,2601	0,1605	0,0448	0,0385	−0,7134	0,3000	0,2116	0,8446	0,8935	0,5100
0,5200	0,2704	0,1677	0,0471	0,0403	−0,8340	0,3072	0,2170	0,8567	0,9020	0,5200
0,5300	0,2809	0,1751	0,0495	0,0422	−0,7550	0,3144	0,2225	0,8689	0,9106	0,5300
0,5400	0,2916	0,1828	0,0520	0,0441	−0,7765	0,3218	0,2281	0,8812	0,9191	0,5400
0,5500	0,3025	0,1907	0,0546	0,0461	−0,7985	0,3292	0,2337	0,8936	0,9277	0,5500
0,5600	0,3136	0,1988	0,0573	0,0482	−0,8210	0,3367	0,2394	0,9061	0,9364	0,5600
0,5700	0,3249	0,2071	0,0601	0,0503	−0,8440	0,3443	0,2452	0,9187	0,9450	0,5700
0,5800	0,3364	0,2156	0,0631	0,0525	−0,8675	0,3519	0,2511	0,9314	0,9537	0,5800
0,5900	0,3481	0,2244	0,0661	0,0458	−0,8916	0,3597	0,3571	0,9442	0,9625	0,5900
0,6000	0,3600	0,2335	0,0693	0,0571	−0,9163	0,3675	0,2632	0,9572	0,9713	0,6000
0,6100	0,3721	0,2428	0,0726	0,0595	−0,9416	0,3755	0,2694	0,9704	0,9801	0,6100
0,6200	0,3844	0,2523	0,0760	0,0620	−0,9676	0,3836	0,2757	0,9837	0,9891	0,6200
0,6300	0,3969	0,2621	0,0796	0,0646	−0,9943	0,3917	0,2821	0,9971	0,9981	0,6300
0,6400	0,4096	0,2722	0,0833	0,0673	−1,0217	0,4000	0,2886	1,0108	1,0072	0,6400

Tabel VII.5. (continuare)

G	$D_1(G)$	$D_2(G)$	$D_3(G)$	$D_4(G)$	$F_1(G)$	$R_2(G)$	$R_3(G)$	$A_2(G)$	$A_3(G)$	G_1^1
0,6500	0,4225	0,2826	0,0872	0,0700	−1,0498	0,4084	0,2953	1,0246	1,0163	0,6500
0,6600	0,4356	0,2932	0,9120	0,0729	−1,0788	0,4169	0,3020	0,1387	1,0256	0,6600
0,6700	0,4489	0,3041	0,0955	0,0758	−1,1087	0,4255	0,3090	0,0529	1,0350	0,6700
0,6800	0,4624	0,3154	0,0999	0,0788	−1,1394	0,4343	0,3160	1,0674	1,0445	0,6800
0,6900	0,4761	0,3269	0,1045	0,0820	−1,1712	0,4432	0,3232	0,0822	1,0541	0,6900
0,7000	0,4900	0,3388	0,1093	0,0852	−1,2040	0,4523	0,3306	1,0973	1,0638	0,7000
0,7100	0,5041	0,3510	0,1143	0,0885	−1,2379	0,4615	0,2281	0,1126	1,0737	0,7100
0,7200	0,5184	0,3636	0,1196	0,0920	−1,2730	0,4708	0,3458	1,1283	1,0838	0,7200
0,7300	0,5329	0,3765	0,1251	0,0956	−1,3093	0,4804	0,3537	1,1443	1,0940	0,7300
0,7400	0,5476	0,3898	0,1309	0,0993	−1,2471	0,4901	0,3617	1,1606	1,1044	0,7400
0,7500	0,5625	0,4034	0,1369	0,1031	−1,3863	0,5000	0,3700	1,1774	1,1150	0,7500
0,7600	0,5776	0,4175	0,1433	0,1071	−1,4271	0,5101	0,3786	1,1946	1,1259	0,7600
0,7700	0,5929	0,4320	0,1500	0,1113	−1,4697	0,5204	0,3873	1,2123	1,1369	0,7700
0,7800	0,6084	0,4469	0,1571	0,1156	−1,5141	0,5310	0,3963	1,2305	1,1483	0,7800
0,7900	0,6242	0,4623	0,1645	0,1200	−1,5606	0,5417	0,4056	1,2493	1,5199	0,7900
0,8000	0,6400	0,4781	0,1724	0,1247	−1,6094	0,5528	0,4152	1,2686	1,1719	0,8000
0,8100	0,6561	0,4945	0,1807	0,1295	−1,6607	0,5641	0,4251	1,2887	1,1842	0,8100
0,8200	0,6724	0,5113	0,1896	0,1345	−1,7148	0,5757	0,4354	1,3095	1,1969	0,8200
0,8300	0,6889	0,5288	0,1989	0,1398	−1,7720	0,5877	0,4460	1,3311	1,2101	0,8300
0,8400	0,7056	0,5468	0,2090	0,1453	−1,8326	0,6000	0,4571	1,3537	1,2237	0,8400
0,8500	0,7225	0,5645	0,2197	0,1510	−1,8971	0,6127	0,4687	1,3774	1,2379	0,8500
0,8600	0,7396	0,5847	0,2311	0,1570	−1,9661	0,6258	0,4808	1,4022	1,2528	0,8600
0,8700	0,7569	0,6048	0,2435	0,1634	−2,0402	0,6394	0,4934	1,4284	1,2683	0,8700
0,8800	0,7744	0,6256	0,2568	0,1700	−2,1203	0,6536	0,5068	1,4561	1,2847	0,8800
0,8900	0,7921	0,6472	0,2713	0,1771	−2,2073	0,6683	0,5209	1,4857	1,3020	0,8900
0,9000	0,8100	0,6697	0,2871	0,1846	−2,3026	0,6838	0,5358	1,5174	1,3205	0,9000
0,9100	0,8281	0,6933	0,3045	0,1925	−2,4079	0,7000	0,5519	1,5518	1,3403	0,9100
0,92000	0,8646	0,7179	0,3239	0,2010	−2,5257	0,7172	0,5691	1,5893	1,3618	0,9200
0,9300	0,8649	0,7439	0,3456	0,1002	−2,6593	0,7354	0,5879	1,6307	1,3854	0,9300
0,9400	0,8836	0,7712	0,3703	0,2201	−2,8134	0,7551	0,6085	1,6773	1,4117	0,9400
0,9500	0,9025	0,8002	0,3989	0,2309	−2,9957	0,7764	0,6316	1,7308	1,4416	0,9500
0,96000	0,9216	0,8312	0,4330	0,2430	−3,2189	0,8000	0,6580	1,7941	1,4765	0,9600
0,9700	0,9409	0,8648	0,4751	0,2568	−3,5066	0,8268	0,6893	1,8726	1,5192	0,9700
0,9800	0,9604	0,9018	0,5308	0,2730	−3,9120	0,8586	0,7286	1,9779	1,5757	0,9800
0,9900	0,9801	0,9439	0,6155	0,2936	−4,6052	0,9000	0,7846	2,1460	1,6637	0,9900

3) Ecuația lui Jander pentru difuzia într-o sferă, exprimată în forma :

$$D_3(G) = [1 - (1 - G)^{1/3}]^2 = \frac{k}{r^2} t$$

4) Ecuația Ghinstling — Brounstein :

$$D_4(G) = 1 - \frac{2}{3} G - (1 - G)^{2/3} = \left(\frac{k}{r^2}\right) t$$

Pentru reacții controlate de interfața de reacție

5) Dacă o reacție este controlată de mișcarea unei interfețe la o viteză constantă u, pentru un disc circular reacționînd de la margine spre interior sau pentru un cilindru :

$$R_2(G) = 1 - (1 - G)^{1/2} = \left(\frac{u}{r}\right) t$$

6) Pentru o sferă de rază r, reacționînd de la suprafață spre centru :

$$R_3(G) = 1 - (1 - G)^{1/3} = \left(\frac{u}{r}\right) t$$

Ecuația cinetică bazată pe conceptul unui ordin de reacție

O ecuație utilizată uneori de rațiuni analitice, care în formă diferențială apare ca :

$$\frac{dG}{dt} = k(1 - G)^n$$

pentru unele reacții care par să urmeze o cinetică de ordinul $1 (n = 1)$ este prezentată în forma integrată ca :

$$F_1(G) = \ln(1 - G) = -k.t$$

Pentru reacții controlate de nucleație

Nucleația poate fi un proces statistic nu întotdeauna urmat de o creștere rapidă a suprafeței. Nucleele pot ajunge, la un anumit stadiu de creștere la coalescență, cînd creșterea încetează. Sînt prezentate ecuațiile lui Avrami și Erofeev :

$$A_2(G) = \sqrt{-\ln(1 - G)} = k_1 \cdot t$$

și

$$A_3(G) = \sqrt[3]{-\ln(1 - G)} = k.t$$

Utilizarea ecuațiilor cu scară a „timpului redus"

Sharp, Brindley și Narahari [48] recomandă pentru reprezentarea datelor experimentale și compararea cu ecuațiile cinetice teoretice folosirea scărilor de „timp redus". Aceasta înseamnă exprimarea funcțiilor de G în funcție de $\frac{t}{t_{0.5}}$ în care $t_{0.5}$ reprezintă timpul pentru gradul de transformare $G = 0{,}5$.

De exemplu, pentru ecuația Ghinstling — Brounstein:

$$D_4(G) = 1 - \frac{2}{3}G - (1 - G)^{2/3} = \left(\frac{k}{r^2}\right) \cdot t_{0,5}$$

Făcînd $G = 0{,}5$ avem:

$$D_4(0{,}5) = 1 - \frac{2}{3}\,0{,}5 - (1 - 0{,}5)^{2/3} = \frac{k}{r^2}\,t_{0,5}$$

$$D_4(0{,}5) = 0{,}0367 = \frac{k}{r^2}\,t_{0,5}$$

Comparînd cele două ecuații:

$$\frac{D_4(G)}{D_4(0{,}5)} = \frac{t}{t_{0,5}}$$

de unde rezultă:

$$D_4(G) = 0{,}0367\,\frac{t}{t_{0.5}}$$

calculul realizîndu-se și pentru celelalte ecuații în mod asemănător. Expresiile funcțiilor de G menționate în funcție de $t/t_{0,5}$ vor fi:

$$D_1(G) = 0{,}2500(t/t_{0;5})$$

$$D_2(G) = 0{,}1534(t/t_{0.5})$$

$$D_3(G) = 0{,}0426(t/t_{0.5})$$

$$D_4(G) = 0{,}0367(t/t_{0.5})$$

$$R_2(G) = 0{,}2929(t/t_{0.5})$$

$$R_3(G) = 0{,}2063(t/t_{0.5})$$

$$F_1(G) = -0{,}6931(t/t_{0.5})$$

$$A_2(G) = 0{,}8326(t/t_{0.5})$$

$$A_3(G) = 0{,}8850(t/t_{0.5})$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

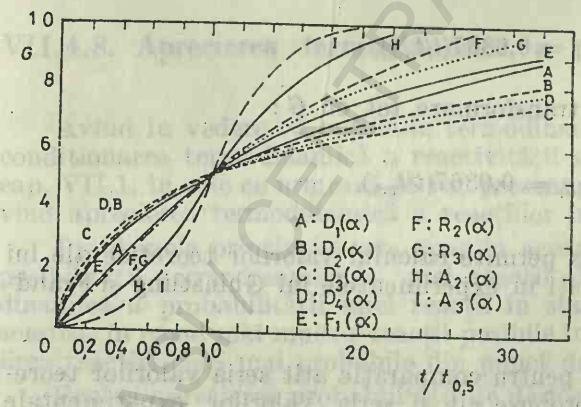
Din ecuațiile în această formă se pot calcula și trasa curbe G funcție de $t/t_{0.5}$ care sînt direct comparabile cu datele experimentale pentru toate valorile de temperatură, presiune și alte variabile pentru care ecuația cinetică de bază rămîne valabilă. Dependența lui G de aceste variabile (P, T etc.) este conținută în termenul $t_{0.5}$. În tabelul VII.6 sînt prezentate valorile $t/t_{0.5}$ corespunzînd lui G la un increment de 0,1G, pentru funcțiile de mai sus—conform datelor calculate de Sharp, Brindley și Narahari.

Tabelul VII.6.

Valorile G și $t/t_{0,5}$ pentru cîteva ecuații cinetice utilizate curent în studiul reacțiilor în stare solidă [48]

G	Valorile lui $t/t_{0.5}$ pentru ecuațiile citate								
	$D_1(G)$	$D_2(G)$	$D_3(G)$	$D_1(G)$	$F_1(G)$	$R_2(G)$	$R_3(G)$	$A_2(G)$	$A_3(G)$
0,1	0,040	0,033	0,028	0,032	0,152	0,174	0,165	0,390	0,533
0,2	0,160	0,140	0,121	0,135	0,322	0,362	0,349	0,567	0,685
0,3	0,360	0,328	0,295	0,324	0,515	0,556	0,544	0,717	0,801
0,4	0,640	0,609	0,576	0,595	0,637	0,768	0,762	0,858	0,903
0,5	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
0,6	1,440	1,521	1,628	1,541	1,322	1,253	1,277	1,150	1,097
0,7	1,960	2,207	2,568	2,297	1,737	1,543	1,607	1,318	1,198
0,8	2,560	3,115	4,051	3,378	2,322	1,887	2,014	1,524	1,322
0,9	3,240	4,363	6,747	5,028	3,322	2,334	2,602	1,822	1,492

Datele experimentale se obțin de obicei în forma unor tabele G în funcție de t pentru o varietate de condiții experimentale. Folosind „timpul redus" $t/t_{0.5}$, datele experimentale pentru această varietate de condiții experimentale pot fi exprimate printr-o curbă unică, aceasta putînd fi comparată direct cu datele calculate și prezentate în tabelul VII.6.



VII.28. Gradul de transformare G în funcție de $t/t_{0,5}$, pentru cîteva ecuații cinetice de reacție în stare solidă.

După cum arată autorii citați, expresiile analitice pentru cazurile menționate apar atît de diferite prin formă încît se creează impresia că reacțiile concordînd cu una sau alta din aceste ecuații pot fi distinse cu ușurință una de alta. Dacă se examinează însă reprezentarea grafică a funcțiilor din tabelul VII.6, prezentate în fig. VII.28.

Se vede că distincția aceasta nu este ușor de făcut; $D_1(G)$, $D_2(G)$, $D_3(G)$, $D_4(G)$ sînt aproape similare în domeniul $a \leqslant 0{,}7$, la fel $R_2(G)$ și $R_3(G)$ sînt foarte asemănătoare.

De aceea, pentru a face distincție între diferitele posibilități pe baza datelor experimentale, este nevoie de o precizie considerabilă și, așa cum arată Carter [44], pentru a justifica orice concluzii cu privire la validitatea unui model, datele trebuie să concorde cu modelul pînă la gradul de transformare de 100 %.

O altă posibilitate ar fi după aprecierea noastră, compararea valorilor numerice ale funcțiilor de G, calculate pentru diverșii timpi de reacție din datele experimentale $G = f(t)$ cu valorile teoretice conforme relațiilor $f(G) = F(t/t_{0.5})$. Spre exemplu, utilizînd datele experimentale ale lui Ghinstling și Fradkina [41] prezentate în tabelul VII.4, valoarea lui $t_{0.5}$ poate fi interpolată din datele:

$t_{(min)}$	$G_{(SiO_2)}$
193	0,493
206	0,505

rezultînd pentru $t_{0.5}$ (adică timpul corespunzător gradului de transformare $G = 0{,}500$) valoarea $t_{0.5} = 201$ minute. Cu ajutorul valorii $t_{0.5}$, timpii din tabelul datelor experimentale pot fi convertiți în scara $t/t_{0.5}$. Aceasta ne pune la dispoziție variația experimental stabilită a $I_{(G)}$, calculat după ecuația Ghinstling — Brounstein:

$$I_{(G)} = 1 - \frac{2}{3}G - (1 - G)^{2/3} = \left(\frac{k}{r^2}\right)t$$

în funcție de $t/t_{0.5}$.

După cum au arătat Sharp, Brindley și Narahari [48] funcția teoretică este:

$$I_{(\alpha)} = 0{,}0367(t/t_{0.5})$$

respectiv notînd gradul de transformare tot cu G:

$$I_{(G)} = 0{,}0367(t/t_{0.5})$$

Funcția teoretică de mai sus permite calculul valorilor teoretice ale lui $I_{(G)}$ pentru timpii $t/t_{0.5}$ utilizați în experimentele lui Ghinstling și Frandkina.

Devin astfel disponibile pentru comparație atît seria valorilor teoretice corespunzînd ecuației propuse cît și seria valorilor experimentale obținute folosind pentru calcul ecuația în discuție, pentru analiza concordanței lor putîndu-se folosi întreaga diversitate a metodelor statistice de prelucrare a datelor experimentale. Spre exemplu, în tabelul VII.7 sînt prezentate comparativ conform calculelor noastre seria valorilor experimental obținute și seria celor teoretice pentru dependența $I_{(G)} = f(t/t_{0.5})$ pe baza datelor experimentale ale lui Ghinstling și Fradkina.

Comparația valorilor $I_{(G)} = f(l/l_{0,5})$ teoretice și experimental obținute* pe baza datelor lui Ghinstling și Fradkina 411

Nr. crt.	l	$\frac{l}{l_{0,5}}$	$I_{(G)} \cdot 10^3$ conform [41]	$I \cdot 10^3 = 0{,}0367 \frac{l}{l_{0,5}} \cdot 10^2$
1	41,5	0,206	7,58	7,56
2	49,0	0,244	8,96	8,95
3	58,0	0,289	10,60	10,61
4	67,0	0,333	12,23	12,22
5	77,0	0,383	14,13	14,06
6	84,5	0,420	15,46	15,41
7	92,0	0,458	16,83	16,81
8	99,5	0,495	18,22	18,17
9	108,5	0,540	19,83	19,82
10	118,0	0,587	21,50	21,54
11	127,0	0,632	23,14	23,19
12	137,0	0,682	25,03	25,03
13	146,5	0,729	26,73	26,75
14	157,0	0,781	28,70	28,66
15	168,0	0,836	30,81	30,68
16	180,0	0,896	33,00	32,88
17	193	0,960	35,30	35,23
18	206,0	1,025	37,58	37,62
19	220,0	1,095	40,20	40,19
20	233,0	1,159	42,56	42,53
21	248,0	1,234	45,30	45,29
22	263,5	1,311	48,16	48,11
23	280,0	1,393	51,14	51,12
24	296,0	1,473	54,26	54,06
25	312,0	1,552	57,34	56,96
26	333,0	1,652	60,80	60,63

* Vezi și tabelul VII.

VII.4.8. Aprecierea termodinamică a reacțiilor în stare solidă

Avînd în vedere că noțiunile termodinamice de bază și rolul lor în condiționarea termodinamică a reactivității solidelor au fost discutate în cap. VII.1, în cele ce urmează se vor prezenta pe scurt unele aspecte privind aprecierea termodinamică a reacțiilor în stare solidă.

Problemele principale care apar în această direcție sînt: aprecierea posibilității termodinamice a unei reacții date, caracterizarea termodinamică a probabilității unei reacții în stare solidă și, pornind de la acestea, în cazul mai multor reacții posibile între aceeași reactanți, stabilirea reacției celei mai probabile din punct de vedere termodinamic.

Pentru aprecierea probabilității de desfășurare a unei reacții în stare solidă se folosește de obicei valoarea variației potențialului termodinamic izoterm-izobar (prescurtat potențial izobar). Pentru reacțiile chimice decurgînd la temperatură și presiune constantă, potențialul izoterm-izobar reprezintă entalpia liberă sau funcția lui Gibbs (vezi cap. VII.1).

Din motive de uniformizare a notațiilor și de adaptare la terminologia folosită mai frecvent în prezent, se va folosi în continuare termenul

de entalpie liberă și notația G în locul celui de potențial izobar respectiv al notației Z (utilizată frecvent în literatura de strictă specialitate).

Pentru ca reacția să fie posibilă, valoarea variației entalpiei libere trebuie să fie negativă, adică procesul să decurgă în direcția micșorării entalpiei libere ($\Delta G < 0$). Dintre mai multe reacții posibile, va fi mai probabilă din punct de vedere termodinamic aceea care va prezenta valoarea cea mai redusă (algebric) pentru ΔG a reacției. Avînd în vedere că atît entalpia liberă G, cît și variația entalpiei libere ΔG depind de temperatură, caracterizarea termodinamică a unei reacții în stare solidă face necesară cunoașterea valorilor ΔG la temperaturile luate în discuție, respectiv a ecuației de variație a acesteia în funcție de temperatură.

O astfel de funcție, mult utilizată în discuția din punct de vedere termodinamic a reacțiilor în stare solidă [18, 40, 49], este (cu schimbarea mai sus menționată a notației ΔZ cu ΔG).

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_0 - \Delta a T \ln T - \frac{1}{2}\Delta b \cdot T^2 - \frac{1}{2}\Delta C \cdot T^{-1} + I \cdot T \qquad \text{(VII.4.49)}$$

în care: ΔH_0, I reprezintă constante de integrare.

T — temperatura absolută

Δa, Δb, Δc reprezintă sumele algebrice ale coeficienților a, b, c din ecuațiile căldurilor molare la presiune constantă de tip:

$$C_p = a + bT - cT^{-2}$$

ale reactanților și produșilor de reacție înmulțite cu numărul de moli cu care aceștia participă în reacția respectivă.
Pentru o reacție de forma:

$$m \cdot A + n \cdot B = k \cdot C + l \cdot D$$

$$a = (k \cdot a_C + l \cdot a_D) - (m \cdot a_A + n \cdot a_B) \qquad \text{(VII.4.50)}$$

$$b = (k \cdot b_C + l \cdot b_D) - (m \cdot b_A + n \cdot b_B) \qquad \text{(VII.4.51)}$$

$$c = (k \cdot c_C + l \cdot c_D) - (m \cdot c_A + n \cdot c_B) \qquad \text{(VII.4.52)}$$

deoarece, după cum se cunoaște, la însumarea mărimilor termodinamice ale componenților dintr-o reacție, din cele ale produșilor de reacție se scad cele ale reactanților.

Pentru obținerea formei finale a ecuației (VII.4.49), ordinea de calcul este după Babușkin, Matveev și Mchedlov-Petrosian [49], următoarea:

1) Determinarea entalpiei reacției la 298 K:

$\Delta H_{298}^0 = \Sigma \Delta H_{298}^0$ pentru produșii de reacție $- \Sigma \Delta H_{298}^0$ pentru reactanți.

2) Determinarea variației entalpiei libere la 298 K:

$\Delta G^0_{298} = \Sigma \Delta G^0_{298}$ pentru produși de reacție $- \Sigma G^0_{298}$ pentru reactanți.

3) Determinarea ecuației de variație a căldurii molare în funcție de temperatură:

$\Delta C_p = \Sigma \Delta C_p$ pentru produși $- \Sigma \Delta C_p$ pentru reactanți, aducîndu-o la forma:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b + \Delta c T^{-2}$$

unde Δa, Δb, Δc sînt coeficienții calculați în modul descris.

4) Integrînd ecuația obținută a căldurii molare la presiune constantă și introducînd în ecuația integrală ΔH^0_{298} și $T = 298$ K se determină constanta de integrare ΔH_0:

$$\Delta H_0 = \Delta H^0_{298} - \Delta a \cdot 298 - \frac{1}{2} \Delta b (298)^2 + \Delta c (298)^{-1} \quad \text{(VII.4.53)}$$

5) Exprimînd variația entalpiei libere a reacției în funcție de temperatură prin ecuația prezentată (VII.4.49):

$$\Delta G^0_T = \Delta H_0 - \Delta a\, T \ln T - \frac{1}{2} \Delta b T^2 - \frac{1}{2} \Delta c T^{-1} + I.T \quad \text{(VII.4.54)}$$

în care I = a doua constantă de integrare, introducînd în (VII.4.49) valoarea ΔH_0 determinată, ΔG^0_{298} și $T = 298$ K se determină și valoarea constantei de integrare I din:

$$\Delta G^0_{298} = \Delta H_0 - \Delta a\,(298) \ln (298) - \frac{1}{2} \Delta b\,(298)^2 - \frac{1}{2} \Delta c (298)^{-1} + I.\,298 \quad \text{(VII.4.55)}$$

6) Odată cunoscute valorile constantelor ΔH_0 și I ecuația (VII.4.49) poate fi folosită pentru calcularea valorilor ΔG ale reacției la temperatura sau în intervalul de temperatură dorite.

La prezența în sistem a transformărilor de fază (de ex. topire) și polimorfe, calculul se face succesiv, pe intervale de temperatură limitate de temperaturile acestor transformări iar mărimile termodinamice folosite în calcul vor fi cele ale fazelor existente în intervalul de temperatură respectiv.

Verificarea posibilității termodinamice a unei reacții se face calculînd ΔG^0_T în intervalul de temperatură dorit în conformitate cu ecuația stoechiometrică a reacției.

Dacă între doi reactanți pot rezulta mai mulți produși de reacție, se efectuează calculele ΔG^0_T pe baza stoechiometriei reacțiilor la rapoartele

molare corespunzînd fiecăruia din produşii posibili de reacţie. Este mai probabilă din punct de vedere termodinamic formarea prioritară a acelui produs care la raportul molar dat prezintă cele mai scăzute (algebric) valori ale ΔG^0_T în intervalul de temperatură studiat.

Exemple de calcule termodinamice.

În continuare se prezintă cîteva exemple de folosire a calculelor termodinamice la aprecierea mai multor reacţii posibile într-un sistem de reactanţi [49].

Pentru exemplificarea calculului, care se efectuează conform celor descrise anterior, pe baza ecuaţiei (VII.4.49) s-au ales ecuaţiile din sistemul $SiO_2 - CaO$ şi reacţiile posibile la încălzirea caolinitului ($Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot 2H_2O$). În reprezentările grafice oxizii SiO_2, CaO, Al_2O_3, şi H_2O sînt reprezentanţi simplificat prin, respectiv S, C, A şi H. Astfel spre exemplu, CS simbolizează $CaO \cdot SiO_2$.

Reacţiile între CaO şi SiO_2.

În sistemul $CaO-SiO_2$ există următoarele combinaţii chimice: $CaO \cdot SiO_2$; $3CaO \cdot 2SiO_2$; $2CaO \cdot SiO_2$ şi $3CaO \cdot SiO_2$. Reacţiile de formare ale acestora sînt:

1) $CaO + SiO_2 = CaO \cdot SiO_2$

2) $3\,CaO + 2\,SiO_2 = 3\,CaO \cdot 2\,SiO_2$

3) $2\,CaO + SiO_2 = 2CaO \cdot SiO_2$

4) $3\,CaO + SiO_2 = 3\,CaO \cdot SiO_2$

În domeniul de temperatură pînă la 1900 K mai trebuiesc luate în considerare transformările polimorfe:

5) α-cuarţ → α-tridimit (1140 K)

6) β-$CaO \cdot SiO_2$ → α-$CaO \cdot SiO_2$ (1400 K)

7) β-$2CaO \cdot SiO_2$ → α-$2CaO \cdot SiO_2$ (970 K)

Pentru aprecierea termodinamică a reacţiilor 1—4, este necesară calcularea funcţiilor $G^0_I = f(T)$ ale fiecăreia. Calculul se face pe intervale de temperatură delimitate de temperaturile transformărilor polimorfe, luînd în considerare mărimile termodinamice caracteristice fazelor prezente în intervalul de temperatură respectiv.

Valorile funcţiilor termodinamice luate drept bază pentru calcule sînt prezentate în tabelul VII.8. În locul valorilor pentru α-tridimit s-au luat valorile pentru γ-tridimit, erorile astfel generate nedepăşind 0,1 %.

I. Până la transformarea polimorfă α-cuarț-α-tridimit (1140K)

Pentru reacția $CaO + SiO_2 = CaO \cdot SiO_2$, vom avea:

$$\Delta a = a_{CaO.SiO_2} - (a_{CaO} + a_{SiO_2}) = 26{,}64 - (11{,}67 + 14{,}41) = 0{,}56$$

$$\Delta b = b_{CaO.SiO_2} - (b_{CaO} + b_{SiO_2}) = 3{,}6 \cdot 10^{-3} - (1{,}08 \cdot 10^{-3} + 1{,}94 \cdot 10^{-3}) = 0{,}58 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta c = c_{CaO.SiO_2} (c_{CaO} + c_{SiO_2}) = -6{,}52 \cdot 10 - (-1{,}56 \cdot 10^5) = -4{,}96 \cdot 10^5$$

pentru calculul constantei de integrare ΔH_0 conform ecuației (VII.4.53):

$$\Delta H^0_{298} = \Delta H^0_{298_{(CaO.SiO_2)}} - [\Delta H^0_{298_{(CaO)}} + \Delta H^0_{298_{(SiO_2)}}] =$$

$$= -390950 - (151900 - 217750) = -21300 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_0 = -21300 - 0{,}56 \cdot 298 - 0{,}29 \cdot 10^{-3}(298)^2 + \frac{4{,}96 \cdot 10^5}{298} = -23158$$

Pentru calculul constantei de integrare I, conform ecuației (VII.4.55):

$$\Delta G^0_{298} = \Delta G^0_{298_{(CaO.SiO_2)}} - [\Delta G^0_{298_{(CaO)}} + \Delta G^2_{298_{(SiO_2)}}] =$$

$$= -370550 - (-144400 - 204750) = -21400$$

$$-21400 = -23158 - 0{,}56(298)\ln(298) - 0{,}29 \cdot 10^{-3} \cdot (298)^2 + \frac{2{,}48 \cdot 10^5}{298} \cdot I$$

$$I = 6{,}64$$

cunoscînd ambele constante de integrare ΔH_0 și I se poate scrie ecuația ΔG^T_0 pentru reacția $CaO + SiO_2 = CaO \cdot SiO_2$, care devine:

$$\Delta G^0_T(1) = -23\,158 - 0{,}56T \ln T - 0{,}29 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 2{,}48 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} + 6{,}64T$$

În mod similar se calculează pentru reacțiile (2), (3), (4) obținîndu-se ecuațiile:

$$\Delta G^0_{298}(2) = -51656 - 0{,}27T \ln T - 0{,}96 \cdot 10^{-3}T^2 + 5{,}96 \cdot 10^5 T^{-1} + 6{,}47 \cdot T$$

$$\Delta G^0_{298}(3) = -31293 - 3{,}51T \ln T - 0{,}62 \cdot 10^{-3}T^2 - 1{,}56 \cdot 10^5 T^{-1} + 25{,}51 \cdot T$$

$$\Delta G^0_{298}(4) = -29\,096 - 0{,}43T \ln T - 1{,}72 \cdot 10^{-3}T^2 + 2{,}74 \cdot 10^5 T^{-1} + 5{,}16 \cdot T$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul VII.8

Datele termodinamice inițiale pentru sistemul SiO_2—CaO [43]

Combinația	$-\Delta H^0_{298}$(cl.)	$-\Delta G^0_{298}$(cl.)	$-\Delta H^0_{298}$(ox.)	$-\Delta G^0_{298}$(ox.)	$C_p = f(T)$		
	în kcal/mol*				a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-2}$
CaO	151 900	144 400	—	—	11,67	1,08	— 1,56
SiO_2(α-cuarț)	217 750	204 750	—	—	14,41	1,94	—
SiO_2 (α-tridimit)	217 150	204 250	—	—	13,64	2,64	—
$CaO \cdot SiO_2$	390 950	370 550	21 300	21,400	26,64	3,6	— 6,52
$CaO \cdot SiO_2$	389 750	369 750	20 100	20 600	25,85	3,94	— 5,65
$3\,CaO \cdot 2\,SiO_2$	938 720	890 800	47 520	48,100	64	9,05	—16,60
$2\,CaO \cdot SiO_2$	551 740	524 190	30 190	30 640	34,87	9,74	— 6,26
$3\,CaO \cdot SiO_2$	700 430	665 470	26 980	27 520	42,85	8,62	—10,15

* (1 kcal = $4{,}19 \cdot 10^3$ joule)

II. *Ținînd cont de transformarea polimorfă (5).*

$$\Delta G^0_{298}(1) = 23959{,}5 - 1{,}33\ T \ln T + 0{,}06 \cdot 10^{-3} T^2 + 2{,}48 \cdot 10^5\ T^{-1} + \\ + 11{,}94 \cdot T$$

$$\Delta G^0_{298}(2) = -53\,252 - 1{,}81\ T \ln T - 0{,}26 \cdot 10^{-3}\ T^2 + 5{,}96 \cdot 10^5\ T^{-1} + \\ + 17{,}07 \cdot T$$

$$\Delta G^0_{298}(3) = -\ 32\,091{,}5 - 4{,}28\ T \ln T - 0{,}27 \cdot 10^{-3} T^2 - 1{,}56 \cdot 10^5 T^{-1} + \\ + 30{,}81 \cdot T$$

$$\Delta G^2_{298}(4) = -\ 29\,894{,}5 - 1{,}2 T \ln T - 1{,}37 \cdot 10^{-3} T^2 + 2{,}74 \cdot 10^5 T^{-1} + \\ + 10{,}46 \cdot T$$

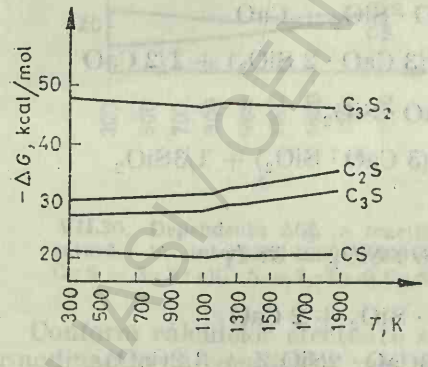
III. *Ținînd cont și de transformările (6) (1400 K) și (7) (970 K)*

$$\Delta G^0_{298}(1) = -\ 25672{,}5 - 2{,}12 T \ln T - 0{,}23 \cdot 10^{-3} T^2 + 2{,}92 \cdot 10^5 \cdot \\ \cdot T^{-1} + 18{,}94 \cdot T$$

$$\Delta G^0_{298}(2) = -53252 - 1{,}81\ T \ln T - 0{,}26 \cdot 10^{-3} T^2 + 5{,}96 \cdot 10^5 T^{-1} + \\ + 17{,}07 \cdot T$$

$$\Delta G^0_{298}(3) = -\ 35\,204{,}5 - 6{,}99\ T \ln T + 0{,}37 \cdot 10^{-3} T^2 + 1{,}57 \cdot 10\, T^{-1} + \\ + 51{,}64 \cdot T$$

$$\Delta G^0_{298}(4) = -\ 29\,894{,}5 - 1{,}2 T \ln T - 1{,}37 \cdot 10^{-3} T^2 + 2{,}74 \cdot 10^5 T^{-1} + \\ + 10{,}46 \cdot T$$



VII.29. Dependența ΔG^0_T a reacțiilor din sistemul $CaO-SiO_2$ de temperatură în intervalul 1000—1800 K.

În fig.VII.29 sînt reprezentate grafic dependențele de temperatură ale variațiilor de entalpie liberă pentru cele patru reacții luate în discuție pe baza ecuațiilor calculate mai sus.

După cum rezultă clar pe grafic, toate cele patru reacții sînt posibile termodinamic avînd în tot intervalul de temperatură studiat valori $\Delta G_T^\circ < 0$.

Ordinea stabilităților termodinamice ale compușilor, se studiază calculînd funcțiile $\Delta G_T^0 = f(T)$ pentru reacțiile de formare ale celor patru compuși la raporturi stoechiometrice corespunzînd fiecăruia dintre aceștia. Astfel:

Pentru stoechiometria $CaO \cdot SiO_2 (CaO : SiO_2 = 1:1)$

$$CaO + SiO_2 = CaO \cdot SiO_2$$

$$CaO + SiO_2 = \frac{1}{3}(3\,CaO \cdot 2\,SiO_2) + 1/3\,SiO_2$$

$$CaO + SiO_2 = \frac{1}{2}(2CaO \cdot SiO_2) + 1/2SiO_2$$

$$CaO + SiO_2 = \frac{1}{3}(3\,CaO \cdot SiO_2) + 2/3\,SiO_2$$

Pentru stoechiometria $3\,CaO \cdot 2\,SiO_2 (CaO : SiO_2 = 2:3)$

$$3\,CaO + 2\,SiO_2 = 2\,(CaO \cdot SiO_2) + CaO$$

$$3\,CaO + 2\,SiO_2 = 3\,CaO \cdot 2\,SiO_2$$

$$3\,CaO + 2\,SiO_2 = \frac{3}{2}(2\,CaO \cdot SiO_2) + \frac{1}{2}\,SiO_2$$

$$3\,CaO + 2\,SiO_2 = 3\,CaO \cdot SiO_2 + SiO_2$$

Pentru stoechiometria $2\,CaO \cdot SiO_2 (CaO : SiO_2 = 2:1)$

$$2\,CaO + SiO_2 = CaO \cdot SiO_2 + CaO$$

$$2\,CaO + SiO_2 = 1/2(3\,CaO \cdot 2\,SiO_2) + 1/2\,CaO$$

$$2\,CaO + SiO_2 = 2CaO \cdot SiO_2$$

$$2\,CaO + SiO_2 = 2/3(3\,CaO \cdot SiO_2) + 1/3SiO_2$$

Pentru stoechiometria $3CaO \cdot SiO_2\ (CaO : SiO_2 = 3:1)$

$$3\,CaO + SiO_2 = CaO \cdot SiO_2 + 2\,CaO$$

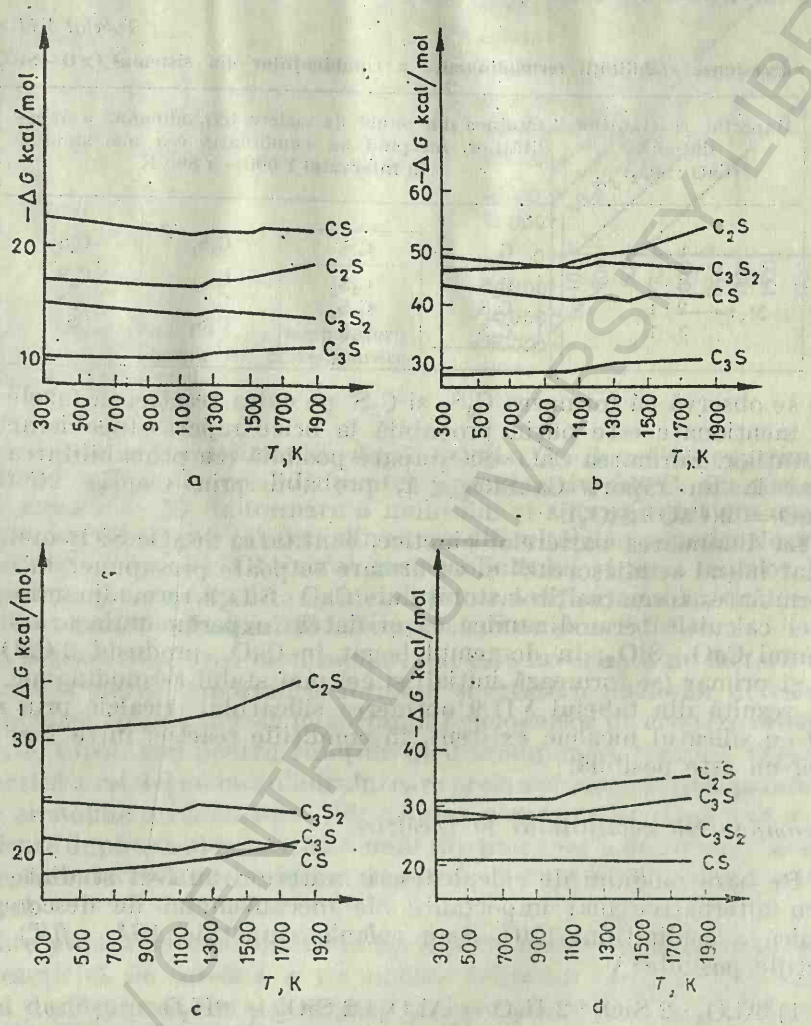
$$3\,CaO + SiO_2 = 1/2(3CaO \cdot 2SiO_2Z + 3/2CaO)$$

$$3\,CaO + SiO_2 = 2CaO \cdot SiO_2 + CaO$$

$$3\,CaO + SiO_2 = 3\,CaO \cdot SiO_2$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Calculele se efectuează conform metodicii descrise anterior, cu luarea în considerare a stoechiometriei reacției respective. În fig VII.30 sînt prezentate comparativ după datele lui Babușkin, Matveev și Mchedlov-Petrosian, variația funcțiilor $\Delta G^0_T = f(T)$ ale celor patru combinații posibile în sistemul SiO_2—CaO, la fiecare din rapoartele stochiometrice care le corespund.



VII.30. Dependența ΔG^0_T a reacțiilor din sistemul CaO—SiO_2 de temperatură, în intervalul 1000—1800 K, pentru proporțiile: *a*) C : S = 1 : 1; *b*) C : S = 3 : 2; *c*) C : S = 2 : 1; *d*) C : S = 3 : 1.

Conform calculelor efectuate se poate întocmi o ordine a stabilității termodinamice a compușilor pentru diverse rapoarte stoechiometrice ale reactanților inițiali. În tabelul VII.9 în care sînt prezentați compușii, variația entalpiei libere crește de la stînga la dreapta, stabilitatea acestora scăzînd în aceeași ordine în mod corespunzător.

Conform calculelor la raportul $CaO : SiO_2 = 1 : 1$, cea mai stabilă combinație (produsul final) va fi $CaO \cdot SiO_2$. La rapoarte ale $CaO : SiO_2 \geqslant 3:2$ (domeniul bogat în CaO), cea mai stabilă combinație va fi silicatul bicalcic $2CaO.SiO$. După cum arată autorii citați, numeroase cercetări au pus în evidență formarea primară (inițială) a $2\,CaO \cdot SiO_2$, independent de compoziția stoechiometrică a amestecului de reactanți. Acest lucru este reflectat și de ordinea de stabilitate din tabelul VII.8

Tabelul VII.9

Succesiunea stabilității termodinamice a combinațiilor din sistemul $CaO-SiO_2$

Raportul reactanților inițiali ($CaO : SiO_2$)	Ordinea din punct de vedere termodinamic a stabilităților, începînd cu combinația cea mai stabilă, în intervalul 1 000— 1 800 K			
1 : 1	C	C_2S	C_3S_2	C_3S
3 : 2	C_2S	C_3S_2	C	C_3S
2 : 1	C_3S	C_3S_2	C	C_3S
3 : 1	C_2S	C_3S	C_3S_2	CS

unde se observă că formarea C_3S_2 și C_3S pe calea reacției în fazele solide pure menționate este puțin probabilă la orice raport stoechiometric al reactanților. Formarea $CaO \cdot SiO_2$ apare posibilă (cu probabilitatea mare) numai la un raport $Ca : SiO_2 \leqslant 1$, probabil prin reacția $2CaO \cdot SiO_2 + CaO = 2(CaO \cdot SiO_2)$.

La diminuarea barierelor cinetice, cantitatea $2CaO \cdot SiO_2$ metastabil format inițial se micșorează și ca urmare se poate presupune, în condiții determinate, formarea wolastonitului ($CaO \cdot SiO_2$) termodinamic stabil. Astfel calculele termodinamice ca și datele experimentale arată că în sistemul $CaO-SiO_2$, în domeniul bogat în CaO, produsul $2\,CaO \cdot SiO_2$ este și primar (se formează inițial) și cel mai stabil termodinamic. După cum rezultă din tabelul VII.9 obținerea silicatului tricalcic prin reacția CaO cu silicatul bicalcic existent, în condițiile reacției între faze solide, pure, nu este posibilă.

Descompunerea caolinitului la încălzire

Pe baza modului de calcul descris anterior, au fost studiate și cele patru alternative mai importante ale mecanismului de descompunere termică a caolinitului [50]. S-au calculat funcțiile $\Delta G_T^0 = f(T)$ pentru reacțiile posibile:

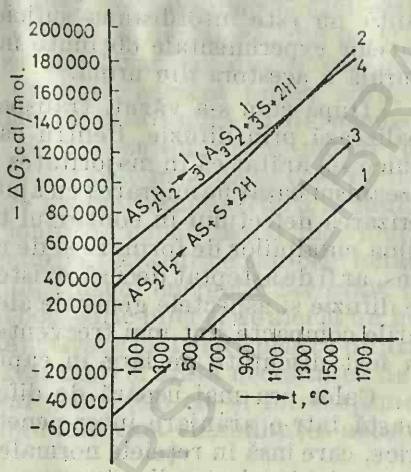
1) $Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O = \underset{\text{metacaolinit}}{Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2} + 2H_2O$

2) $Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot 2H_2O = Al_2O_3 + \underset{\text{oxizi liberi}}{2\,SiO_2} + 2H_2O$

3) $Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O = \underset{\text{silimanit}}{Al_2O_3 \cdot SiO_2} + SiO_2 + 2\,H_2O$

4) $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O = \frac{1}{3}\underset{\text{mulit}}{(3Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2)} + \frac{4}{3}SiO_2 + 2H_2O$

În fig. VII.31 sînt prezentate grafic variațiile funcției ΔG^0_T cu temperatura pentru cele patru reacții prezentate.



VII.31. Dependența ΔG^0_T de temperatură pentru reacțiile posibile de descompunere termică ale caolinitului.

Obținerea metacaolinitului după reacția (1) dovedită experimental devine termodinamic posibilă pentru aproximativ 600°C. Cu toată valoarea mare a $-\Delta G$ de formare a mulitului și silimanitului din caolinit, ea nu are loc nemijlocit (direct) din cauza dificultăților cinetice de adîncă restructurare a rețelei. Obținerea metacaolinitului și nu a oxizilor liberi după reacția (3) se explică de asemenea printr-o dificultate cinetică de diferențiere a oxizilor în fază solidă la temperaturi nu prea ridicate.

În schimb obținerea metacaolinitului este favorizată de factorii cinetici. La discutarea importanței formării și creșterii nucleelor de cristalizare ale fazei noi, s-a arătat importanța fenomenelor de creștere orientată (epitaxie, topotaxie) pentru reacțiile de descompunere termică. Creșterea topotactică a rețelei metacaolinitului care preia aproape integral parametrii rețelei cristaline a caolinitului (identitatea parametrilor după axa a și b, modificare după axa c) favorizează mult din punct de vedere cinetic această reacție, care devine astfel reacția favorizată, fapt pe deplin dovedit și experimental.

Este prin urmare întotdeauna necesar ca aprecierea termodinamică a unei reacții să fie corelată și cu analiza factorilor cinetici și structurali privind desfășurarea reacției respective, care pot juca un rol însemnat în influențarea mecanismului.

VII.4.9. Factorii care influențează reacțiile în stare solidă

Avînd în vedere că multe din aspectele avînd legătură cu această problematică au fost discutate în capitole anterioare, se vor trece pe scurt în revistă cîțiva din principalii factori care exercită o influență importantă asupra reacțiilor în stare solidă.

VII.4.9.1. Starea inițială a reactanților

Unul dintre factorii importanți ai reactivității solidelor a cărui importanță nu este întotdeauna suficient luată în considerare la examinarea datelor experimentale obținute în reacțiile între solide este starea structurală a acestora din urmă.

După cum s-a văzut, transportul de materie strict în stare solidă se realizează prin difuzie. Pentru cazurile de difuzie prin rețele cristaline ionice s-a arătat că în majoritatea cazurilor difuzia este realizată printr-un mecanism bazat pe migrarea cu ajutorul lacunelor sau prin interstiții, caracterizarea defectului în contextul transportului putînd fi determinată prin suma entalpiilor de formare și de mișcare a acestuia. Așa cum arată Tompkins, ar fi de așteptat deci să existe o corelație între desfășurarea procesului de difuzie și aspectele generale ale structurii cristaline [37]. Dintre structurile compacte sînt mai frecvente două : 1) hexagonală și 2) cubică, care au fost discutate pe larg în capitolele anterioare.

Calea cea mai ușoară de difuzie pentru structurile cubice compacte constă într-o aranjare inter-penetrantă a golurilor octaedrice și tetraedrice, care însă în rețelele normale pot fi ocupate sau libere. Astfel, pentru compuși binari simpli, structura este constituită de împachetarea compactă a anionilor în ale cărei interstiții octaedrice sau tetraedrice sînt plasați ionii metalici. Conform datelor lui Azaroff [51], în clorura de sodiu ionii de sodiu ocupă pozițiile octaedrice și deoarece această ocupare blochează traseul cel mai ușor de difuzie, pentru a permite difuzia în rețea este necesară îndepărtarea unui ion, de exemplu prin formarea unei lacune. O alternativă ar putea fi deplasarea atomului mobil printr-un mecanism interstițial, cum se întîmplă probabil în halogenurile de argint, ionul mai mare de halogen putînd migra însă numai printr-un mecanism bazat pe lacune anionice.

Pentru structuri asemănătoare dar în care golurile octaedrice nu sînt complet ocupate, cum este cazul $CrCl_3$, situația este schimbată, deoarece numai o treime a numărului acestor goluri este ocupată și există un traseu continuu de difuzie care cuprinde atît golurile octaedrice neocupate cît și cele tetraedrice cu care sînt legate. Difuzia Cr^{3+} poate avea loc, deci, fără necesitatea suplimentară a formării defectelor. Un corolar al acestei situații este faptul că poate astfel apărea o mișcare anizotropă favorizată. Astfel în cazul α-ZnS în care există două tipuri distincte de goluri tetraedrice, unul din acestea este neocupat și există un traseu favorizat de difuzie paralel cu direcția [110] pe calea golurilor tetraedrice și ale celor octaedrice de asemenea neocupate fără necesitatea adițională de a crea defecte punctiforme.

Pentru PbI_2 s-a găsit că energia de activare pentru difuzia prin straturile cele mai compacte este de numai o treime din aceea necesară pentru direcția perpendiculară pe aceste straturi. Conform teoriei lui Azaroff, aceasta s-ar explica prin faptul că, difuzînd paralel cu axa *c*, ionii de plumb migrează printr-un lanț de goluri octaedrice probabil pe baza unor defecte interstițiale deoarece golurile octaedrice alternative sînt în mod normal ocupate. Spre deosebire de aceasta, după o direcție perpendiculară pe axa *c*, există straturi de goluri octaedrice și tetraedrice neocupate care permit o difuzie „prin goluri" fără a necesita crearea de defecte, difuzia ionului de plumb decurgînd astfel cu o energie de activare mai scăzută.

Tompkins arată, de asemenea, că pe lîngă influenţa acestor consideraţii geometrice simple trebuie luată în considerare interacţiunea condiţiilor structurale geometrice cu structura electronică a ionului. De exemplu, luînd ca exemplu de structură spinelică $CoCrO_4$, pe baza unor consideraţii pur geometrice ar fi de aşteptat ca ionul Cr^{3+} să se deplaseze din poziţia sa octaedrică într-un gol tetraedric liber învecinat iar din acesta mai departe, într-un alt gol octaedric liber. Cu toate acestea forma norului electronic determinată de structura d^3 face ca raza ionică să fie neadecvată mărimii golului tetraedric şi Cr^{3+} să urmeze un drum numai pe calea golurilor octaedrice de la cele ocupate la cele neocupate ceea ce implică însă energie de activare relativ mare necesară îndepărtării atomilor care mărginesc golul. Pe de altă parte, ionul de cobalt are o distribuţie electronică fără vreo preferinţă pentru golurile tetraedrice sau cele octaedrice, putînd urma, cu mai multă uşurinţă, traseul energetic favorizat de la golul tetraedric iniţial ocupat la un gol octaedric liber şi de aici la un gol tetraedric liber. Aceasta explică energia de activare mai mare pentru difuzia Cr^{3+} (70 kcal/mol) decît pentru Co^{2+} (51 kcal mol) şi arată necesitatea de a lua în considerare atît modelul structural geometric cît şi interacţiunea ionului cu reţeaua. Numeroase alte exemple confirmă valabilitatea acestui punct de vedere.

Ne-am referit în cele de mai sus la influenţe structurale discutate în ipoteza unei structuri cristaline normal organizate. Aşa cum este de aşteptat însă pe baza celor discutate în mai multe capitole anterioare, starea defectă a reţelei cristaline duce la o creştere foarte importantă a reactivităţii substanţelor în stare solidă.

Aşa cum au arătat o serie de cercetări efectuate de Hedvall şi colaboratorii săi, în structura unei combinaţii care a luat naştere dintr-o alta (de exemplu prin descompunere termică) se păstrează anumite particularităţi structurale manifestate printr-o anume dispunere a unor defecte genetice. Aceste structuri ereditare, deşi greu de deosebit din punct de vedere a compoziţiei chimice şi chiar la o analiză structurală RX, manifestă deosebiri importante atît în ceea ce priveşte unele proprietăţi fizice ale lor cît şi în ceea ce priveşte reactivitatea. Astfel, după cum a arătat Hedvall [52], oxidul de fier obţinut prin calcinarea sulfaţilor prezintă alte caracteristici de culoare comparativ cu oxidul de fier obţinut prin calcinarea oxalaţilor. Cauza este structura cu un plus de defecte a oxizilor proveniţi din sulfaţi care se manifestă şi cu un plus de reactivitate în interacţiunile chimice în stare solidă. Această structură „ereditară" care păstrează ceva din configuraţia „sulfat" se distinge nu numai prin culoarea sa roşu-portocalie deosebită de a tuturor oxizilor de fier de altă proveniență dar şi prin reacţia sa cu o viteză mai mare cu oxidul de calciu în comparaţie cu oxidul provenit din oxalaţi. Prin încălzire la temperaturi peste 850°C, defectele acestea ireversibile dispar, se vindecă, şi deosebirile între oxizii de fier se estompează pînă la dispariţie totală. Asemenea influenţe apar în numeroase alte exemple şi pot prezenta un considerabil interes practic.

În capitolul afectat condiţionării cinetice a reacţiilor în stare solidă s-a amintit creşterea importantă a reactivităţii substanţelor solide în timp ce acestea iau naştere de exemplu prin descompunere termică.

Reactivitatea mărită a reactanţilor *in statu nascendi* a devenit astfel un factor cunoscut şi utilizat şi în chimia stării solide. Reacţiile cu viteză

și intensitate sporită ale oxidului de cobalt Co_3O_4, de exemplu în formarea cu ZnO a verdelui de Rinmann la cca 900°C ca și intensificarea formării spinelului $CoAl_2O_4$ pornind de la Co_3O_4 și Al_2O_3 în jurul acelei temperaturi, se explică ambele prin reacția:

$$Co_3O_4 \rightarrow CoO + O_2$$

care decurge la această temperatură și creșterii de reactivitate a oxidului cobaltos format *statu nascendi* [53]. Același tip de fenomene explică reactivitatea mult mai mare față de cromitul feros a carbonatului de magneziu în curs de disociere termică în raport cu aceea a oxidului de magneziu. Reactivitatea sporită nu se limitează însă la condițiile și intervalul de timp cît reactantul ia naștere printr-o reacție de descompunere. În funcție de condițiile de formare, substanța poate avea numeroase defecte structurale ireversibile în raport cu temperatura, care constituie și ele un factor important de creștere a reactivității.

S-a arătat, în ceea ce privește defectele ireversibile, geneza acestei categorii de defecte structurale la obținerea compușilor chimici. La sărurile obținute prin precipitare, cu cît precipitarea a fost făcută mai rapid, la temperatură mai scăzută și din soluții mai concentrate, cu atît reactivitatea acestora va fi mai mare. Pentru oxizi, care în mod obișnuit se obțin prin calcinare din diferite săruri sau din hidroxizii corespunzători, cu cît temperatura de obținere a oxidului (adică temperatura de calcinare a hidroxidului sau sării) a fost mai joasă (bineînțeles însă peste temperatura de descompunere a sării sau a hidroxidului) cu atît reactivitatea oxidului obținut va fi mai mare. Acest lucru se datorează faptului că la aceste temperaturi joase, capacitatea de recristalizare (deci de „vindecare" a defectelor rezultate prin părăsirea rețelei cristaline inițiale de către componenții volatili: CO_2, SO_2, SO_3, H_2O etc.) a rețelelor este foarte redusă datorită agitației termice reduse, mobilității reduse a constituenților rețelei.

O astfel de rețea cu multe defecte, cu grad mare de afînare va prezenta o mare reactivitate, o ușurință mare de difuzie în viitoarea reacție în stare solidă. Ca exemplu se pot menționa reactivitățile diferite ale oxidului de magneziu și oxidului de aluminiu obținuți prin calcinare la temperatură joasă a hidroxizilor (600—700°C) față de oxizii respectivi topiți electric și aflați în stările dense și relativ inerte de periclaz respectiv de corindon. Ca urmare, cînd se urmăresc scopuri de sinteză ale unui compus chimic prin reacții în stare solidă ale oxizilor se vor prefera reactanții obținuți prin calcinare la temperaturi cît mai joase sau se va porni de la amestecul sărurilor respective. Cînd însă reacția în stare solidă va decurge în masa unui produs fasonat, cu ocazia arderii acestuia, trebuie verificat în prealabil dacă datorită reactivității prea mari a reactanților sau variației volumului echivalent al produselor reacției față de cel al reactanților, variația de volum la ardere nu este prea mare și nu pune în pericol integritatea produsului.

În cap. VII.2 s-au evidențiat și alte modalități sau împrejurări care duc la o sporire a reactivității solidelor cum sînt activarea mecanică, chimică, efectul transformărilor polimorfe sau de altă natură (efectul Hedvall). La acestea s-ar putea adăuga spre exemplu rolul structurii active al suprafețelor granulelor, sediul unor importante procese de difuzie sau de reacție. Această activitate, determinată de condițiile cristalo-chimice

particulare suprafețelor, de procese de activare mecanice sau de altă natură, de tratamentele termice anterioare etc., poate de asemenea influența considerabil mersul reacțiilor în stare solidă. Un efect interesant, legat de activitatea suprafeței, este legat de constatarea că, după datele lui Forestier [54], reactivitatea unui solid față de un alt solid poate fi influențată de adsorbția unui gaz neutru, care nu reacționează deloc cu solidul adsorbant. Adsorbția cauzează o perturbare a rețelei cristaline pe o adîncime

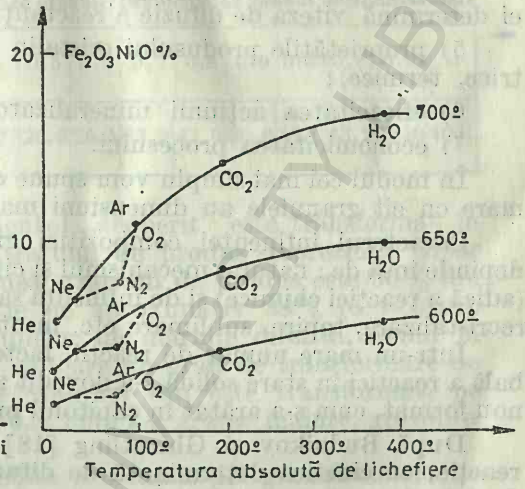


Fig. VII.32. Influența temperaturii de lichefiere a gazelor adsorbite asupra activării reacției în stare solidă NiO + Fe_2O_3.

de ordinul angstromilor. Acest efect este conform formulării autorului dependent de temperatura de lichefiere a gazului respectiv. Viteza de reacție (față de alte solide) este o funcție crescătoare de temperatura de lichefiere a gazului folosit, adică de procentajul de gaz adsorbit. În fig. VII.32 sînt reprezentate gradele de transformare procentuale în reacția dintre oxidul feric și oxidul de nichel, după o încălzire de 15 minute respectiv la 600, 650, 700°C în prezența gazelor He, Ne, N_2, Ar, O_2, CO_2 și a vaporilor de apă, în funcție de temperatura absolută de lichefiere a acestora prezentată pe abscisă.

Generalizînd, Forestier admite că transformările polimorfe, topirea, fenomenele de sinterizare, recristalizare, proprietățile mecanice ca rezistența la tracțiune depind de influența gazelor neutre adsorbite. Fără a contesta influența adsorbției gazelor (confirmată și de alte cercetări), aceasta nu poate fi absolutizată și se poate remarca, spre exemplu, cum arată Garcia — Clavel [55], că dacă adsorbția gazului influențează recristalizarea ea poate influența astfel tot atît de bine distribuția granulometrică. Sub acest aspect pentru o reacție concretă între solide în prezența unui gaz neutru, influențele directe ale gazului și ale dimensiunii granulelor sînt greu de delimitat din cauza interdependenței lor.

VII.4.9.2. Compoziția granulometrică

O serie de aspecte legate de compoziția granulometrică și de suprafața de contact a granulelor au fost discutate anterior (cap. IV.3). Forma

și dimensiunile granulelor de reactanți pot influența sub multe aspecte reacțiile în stare solidă influențînd o serie de parametri ai acestora ca:

1) suprafața totală, suprafața de contact și energia superficială a granulelor de reactanți;

2) intensitatea schimbului de căldură cu exteriorul;

3) viteza dizolvării, sublimării, disocierii și interacțiunii chimice;

4) grosimea stratului de produs nou format pe granule care la rîndul ei determină viteza de difuzie a reactanților prin acest strat;

5) proprietățile produsului cristalin al reacției (fizico-mecanice, electrice, termice);

6) eficacitatea acțiunii mineralizatorilor;

7) economicitatea procesului.

În modul cel mai simplu vom spune că viteza reacției este cu atît mai mare cu cît granulele au dimensiuni mai reduse.

Caracterul influenței compoziției granulometrice a reactanților va depinde însă de: natura, mecanismul și cinetica procesului de transformare (adică a reacției chimice) și de influența sa asupra proceselor de sinterizare, recristalizare, topire, sublimare etc. însoțitoare ale reacției.

Într-un mare număr de reacții, factorul care controlează viteza globală a reacției în stare solidă s-a dovedit a fi difuzia prin stratul de produs nou format, cum s-a arătat în capitolul precedent.

După Budnikov și Ghinstling [18] considerînd pentru o astfel de reacție, cu cinetica determinată de difuzie, că funcția $I(G)$ a gradului de transformare în condiții izoterme este dată de relația Ghinstling-Brounstein

$$I(G) = 1 - \frac{2}{3} G - (1 - G)^{2/3} = \frac{K^2}{r^2} \tau = K' \tau$$

se poate ajunge la:

$$\frac{1}{9} G^2 = \frac{K}{r^2} \tau$$

sau:

$$G^2 = \frac{K'}{r^2} \tau$$

în care: τ este timpul de reacție;

r — raza inițială a reactantului mai puțin mobil („acoperit") de reactantul mai mobil);

G — gradul de transformare.

Cînd $G < 0{,}1$ diferența de rezultate prin aproximația făcută nu depășește 5%.

Dependența gradului de transformare G de diametrul granulelor este destul de complexă. La începutul difuziei, dependența este invers proporțională. Considerînd că fiecărei granulații i s-ar aplica aceeași lege, se poate calcula că în timp ce pentru granula cu $r = 1$ gradul de transformare este de 0,2 de exemplu, pentru granulele cu $r = 2$, 3 respectiv 4 gradul de transformare este respectiv 0,1; 0,068; și 0,052. Pe măsura înaintării procesului, viteza acestuia scade și de exemplu cînd $r = 1$

gradul de transformare este de 100% ($G = 1$) granulele cu $r = 2{,}3$ și respectiv 4 vor fi transformate în proporție de 0,70; 0,50 și respectiv 0,40.

Ținînd seama de proporția pe care o reprezintă pentru granulele sferice grosimea x a stratului de produs față de raza granulei la diferite grade de transformare G, conform tabelului VII.10 se pot face cîteva observații interesante.

Tabelul VII.10

Grosimea relativă a stratului de produs față de raza granulei în funcție de gradul de transformare

G (unități relative)	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	0,95	0,87	0,98	1
X (în % față de R)	4,0	7,5	11,5	16,0	20,8	26,5	33,2	42,0	50,0	53,0	63,2	73,0	100

Se vede că atunci cînd componentul „acoperit" este transformat în proporție de 20—30%, grosimea stratului de produs reprezintă doar cca 7—11% din rază iar cînd grosimea stratului de produs este 50% din R, reacția a decurs într-o proporție de aproximativ 88% ($G = 0{,}88$). Ținînd seama de comportarea granulelor de mărime diferită, avînd în vedere că atunci cînd granula cu $R = 1$ are un grad de transformare de 100% adică 100% R, respectiv tot volumul său este transformat, pe granule cu $R = 3$ care va avea $G = 0{,}5$, cum s-a arătat înainte, grosimea stratului va fi de abia 20%R.

Aceasta arată importanța deosebită a compoziției granulometrice a pulberilor folosite pentru reacție. În timp ce granulele fine sînt complet reacționate, granulele grosiere pot atinge doar 15—20% din acest grad de transformare. De aceea, pentru sintezele în stare solidă a căror cinetică este controlată de difuzie, este recomandabil să se utilizeze materiale cît mai apropiate de starea monogranulară și de finețe cît mai înaintată, în limitele eficacității economice.

Gradul de transformare al pulberilor polidisperse

În majoritatea cazurilor, în procesele industriale se lucrează cu pulberi polidisperse avînd o anumită distribuție granulometrică. Pentru folosirea acestei compoziții granulometrice în determinarea gradului de transformare G se procedează după cum urmează:

Pentru aceleași semnificații ale notațiilor, funcțiile $I_1, I_2 \ldots I_n$ ale gradelor de transformare $G_1, G_2 \ldots G_n$ pentru granulele cu dimensiunile medii de $r_1, r_2 \ldots r_n$ aflate în fracțiunile de greutate $y_1, y_2 \ldots y_n$ în pulberea componentului mai puțin mobil (acoperit), vom avea:

$$I_1 = 1 - \frac{2}{3} G_1 - (1 - G_1)^{2/3} = Kr_1^{-2} t$$

$$I_2 = 1 - \frac{2}{3} G_2 - (1 - G_2)^{2/3} = Kr^{-2} t$$

. . . . . .

$$I_n = 1 - \frac{2}{3} G_n - (1 - G_n)^{2/3} = Kr_n^{-2} t$$

Cunoscînd valoarea I de exemplu a unei fracțiuni, putem calcula deci :

$$I_n = I_1 \left(\frac{r_1}{r_n}\right)^2$$

Pentru timpul de reacție t, valoarea globală a gradului de transformare G va fi dată de :

$$G = y_1 G_1 + y_2 G_2 \ldots + y_n G_n$$

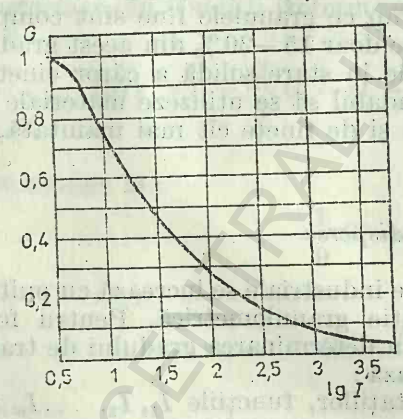
Din determinarea pe o fracțiune cu granulație oarecare a pulberii se calculează valoarea constantei K în condiții determinate (anumite valori ale temperaturii și ale timpului de reacție). Cunoscînd K și r, la timpul t se pot calcula valorile funcției $I_{(G)}$ conform :

$$I_{(G)} = Kr^{-2}t$$

Se construiesc graficele semilogaritmice ale dependenței $G = f(\log I)$ conform fig. VII.33, din care pentru valorile lui I_1, I_2, $I_3 \ldots I_n$ se află valorile lui G_1, G_2, G_3 și $\ldots G_n$ cu care se poate calcula gradul de transformare global G.

O abordare diferită a introducerii distribuției granulometrice în ecuația cinetică a reacției în stare solidă este aceea prezentată de Sasaki [56].

Drept bază de calcul este luată ecuația cinetică a lui Carter. Componentul acoperit A, pentru care este scrisă ecuația, este considerat de Sasaki ca avînd o distribuție granulometrică și este împărțit în n grupe



VII.33. Dependența logaritmului funcției $I_{(G)}$ de gradul de transformare G.

de dimensiuni. Pentru a ușura calculul, dimensiunile medii ale grupelor de dimensiuni sînt situate în progresie geometrică, conform :

$$1r_0, 2r_0 (= a_1 r_0), \ldots nr_0 (= a_1 (n-1) r_0)$$

în care :

$1r_0\, 2r_0 \ldots nr_0$ sînt dimensiunile medii ale grupelor de dimensiuni.

a_1 = raportul razelor medii a două grupe adiacente (o constantă cu valoare ceva mai mare decît unitatea, de exemplu pentru seria de site Tyler, avînd rația dimensiunii ochiurilor $\sqrt[4]{2}$, această constantă are valoarea $a_1 \simeq 1{,}2$.

Respectînd condițiile ca:

$$\sum_{1}^{m} m_n = 1$$

unde $m_1, m_2 \ldots m_n$ sînt fracțiunile de component A în fiecare grup și:

$$\sum_{1}^{m} m_n x_n = 1$$

unde x_1, $x_2 \ldots x_n$ sînt fracțiunile reacționate în fiecare grup — se pot scrie ecuațiile corespunzătoare fiecărui grup de dimensiuni prin înlocuirea valorilor x și r corespunzătoare în ecuația Carter. Se deduce în continuare o formă generală a ecuației care permite calcularea constantei de viteză și pe baza dependenței acesteia de temperatură, a energiei de activare. Verificarea experimentală efectuată de Sasaki asupra reacției între PbO și ZrO_2 pe baza distribuției granulometrice a ZrO_2, a pus în evidență anumite abateri de la liniaritatea $i_{(x)} = f(t)$ mai ales în apropierea $x = 1$.

Cauzele abaterilor sînt după Sasaki următoarele: a) aproximația făcută considerînd toate granulele dintr-o grupă egale și cu dimensiunea corespunzînd mediei; b) abaterea formei granulelor de la cea sferică; c) modificarea compoziției granulometrice inițiale a ZrO_2 din cauza procesului de amestecare cu PbO; d) înconjurarea imperfectă a granulei de ZrO_2 cu granule de PbO.

Komatsu [57] pune un accent deosebit pe condițiile de contact între reactanți, arătînd că premisa pentru ecuația Jander, conform căruia componentul „acoperit" (mai inert) este complet înconjurat de particulele fine ale celuilalt reactant similar înconjurării sale de o „baie" de topitură, nu este reală. Într-un sistem de reactanți cu granule sferice și egale numărul maxim de contacte ale unei granule cu cele învecinate poate fi de 12, pentru densitatea maximă de împachetare. Luînd în considerare geometria contactelor, numărul teoretic al contactelor posibile între granule și modul cum valoarea reală evoluează spre acest număr în funcție de gradul de omogenizare și de caracteristicile concrete ale sistemului de reactanți, Komatsu obține o ecuație de tipul:

$$1 - (1 - \alpha)^{2/3} = kt$$

în care α este fracțiunea reacționată la timpul t, iar k o constantă de viteză; valoarea acestei constante fiind determinată de temperatură, de raportul $\frac{r_A}{r_B} = a$ al granulelor de reactanți și de x — raportul de amestecare. Datele experimentale concordă mai bine cu ecuația propusă dacă în modelul geometric presupus, componentul care difuzează (mai reactiv) este cel înconjurat de granulele reactantului mai inert — ceea ce este de fapt contrar modelului utilizat de Jander. Deși nu s-a putut lămuri pe deplin problema opțiunii între modelele arătate, considerațiile lui Komatsu au meritul deosebit de a sublinia importanța condițiilor sterice de contact între granulele de reactanți și variația lor cu raportul dimensional al granulelor și cu gradul de omogenizare realizat.

În acest context, Abramovici și Enache [58] discută condițiile geometrice de contact între granulele unor reactanți în stare solidă și prezintă

sugestii de calcul al rapoartelor dintre dimensiunile acestora care permit numărul maxim de contacte, în funcție de raportul în volum al reactanților cerut de stoechiometria reacției.

După cum arată Budnikov și Ghinstling nu numai dimensiunea granulei componentului mai puțin mobil, ci și dimensiunea componentului mobil care difuzează influențează viteza reacției în stare solidă.

De exemplu, conform datelor lui Bubenin [18] influența dimensiunii granulelor de reactanți asupra reacției $SiO_2 + + MgO$ este bine ilustrată de datele din tabelul VII.11, care exprimă dependența gradului de desfășurare al reacției de dimensiunile ambilor reactanți.

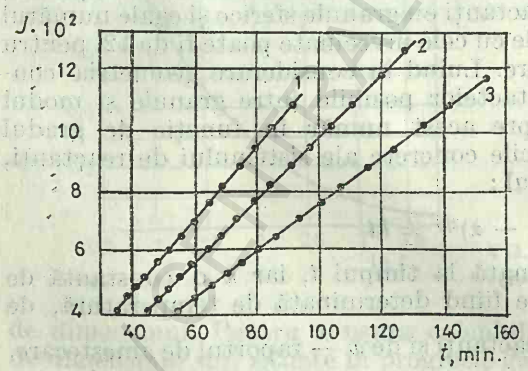
Tabelul VII.11

Influența dimensiunii granulelor de reactanți asupra reacției SiO_2 cu MgO

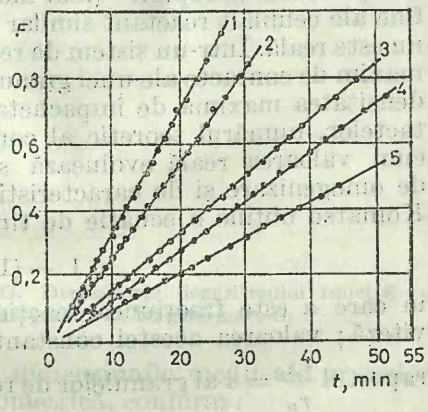
Dimensiunea granulei în mm		Proporția de MgO legat %
Cuarț	Oxid de magneziu	
0—0,1	0—0,1	96
2—3	0—0,1	56,6
0—0,1	2—3	14,3

Influența dimensiunii granulelor de reactant asupra reacției depinde și de tipul de reacție sau de factorul care controlează *într-o anumită etapă* viteza globală a reacției.

De exemplu, pentru interacțiunea între MoO_3 și $CaCO_3$, la dimensiuni relativ mari ale componentului „acoperit" $CaCO_3$ și dimensiuni mici ale granulelor de MoO_3, viteza procesului este controlată de difuzia internă



VII.34. Influența dimensiunii granulelor de $CaCO_3$ asupra reacției $CaCO_3 + MoO_3 = CaMoO_4$. $r_{MoO_3} \leqslant 0{,}036$ mm.
1) $r_{CaCO_3} = 0{,}13$ mm $t = 600°C$
2) $r_{CaCO_3} = 0{,}15$ mm $t = 600°C$
3) $r_{CaCO_3} = 0{,}13$ mm $t = 580°C$



VII.35. Influența dimensiunii granulelor de MoO_3 asupra reacției $CaCO_3 + MoO_3 = CaMoO_4$; r_{CaCO_3} 0,030mm, $[CaCO_3] : [MoO_3] = 15$ la temperatura de 620°C.
1) $r_{MoO_3} = 0{,}052$ mm; 2) $r_{MoO_3} = 0{,}064$; 3) $r_{MoO_3} = 0{,}119$ mm;
4) $r_{MoO_3} = 0{,}13$ mm; 5) $r_{MoO_3} = 0{,}153$ mm

(autodifuzie) și depinde de dimensiunea granulelor de $CaCO_3$ (fig. VII.34). În alte condiții, cînd cinetica reacției este controlată de sublimarea MoO_3, viteza reacției va depinde de dimensiunea granulelor de MoO_3 (fig.VII.35) [41].

VII.4.9.3. Temperatura

Datele prezentate privind succesiunea fazelor și mecanismul de desfășurare al reacțiilor în stare solidă au scos în evidență necesitatea unei anumite mobilități a elementelor constitutive de la suprafața rețelei și dinăuntrul acesteia, pentru realizarea diverselor stadii de difuzie superficială și de difuzie în volum.

Tamman a presupus că mobilitatea elementelor rețelei cristaline a substanțelor prezintă o anume dependență de caracterele structurale și de componenții rețelei, exprimabilă prin dependența temperaturii acestei mobilități de temperatura de topire a substanței. Astfel pentru o substanță cu rețea ionică, temperatura necesară mobilității particulelor rețelei la suprafața acesteia ar fi de cca 0,30 T_{top} în timp ce pentru difuzia în volum ar fi necesară o temperatură de 0,5 T_{top} sau mai mare. (T_{top} = reprezintă temperatura absolută de topire a substanței respective.) Temperatura de 0,5 T_{top} numită și „temperatura Tamman" a unei substanțe poate fi astfel socotită, foarte aproximativ, ca temperatura minimă la care substanța este capabilă să reacționeze în stare solidă cu o viteză vizibilă. Cu toate că „temperaturile caracteristice" (Tamman) ale substanțelor pot servi numai pentru o evaluare aproximativă a reacționabilității substanței solide o asemenea evaluare se dovedește deseori foarte utilă.

În practică, multe substanțe solide se folosesc în „stări active" a căror reacționabilitate este mai ridicată decît a rețelelor normale ale acestora. Astfel activitatea oxidului de aluminiu obținut prin calcinarea la temperaturi joase a hidroxidului este considerabil mai mare decît apare conform temperaturii sale Tamman, însă pe măsura calcinării sale la temperaturi mai ridicate și a cristalizării mai depline ea tinde spre valoarea caracteristică oxidului de aluminiu.

Hedvall și colaboratorii au arătat că pentru reacții diferite ca tip ale unuia și aceluiași reactant, temperaturile la care reacția decurge cu o viteză vizibilă sînt aproximativ aceleași. Spre exemplu [59], prezentăm temperaturile caracteristice pentru unele reacții la care participă oxidul de calciu:

$$MgCO_3 + CaO \longrightarrow CaCO_3 + MgO \quad (525°C)$$

$$CuSO_4 + CaO \longrightarrow CaSO_4 + CuO \quad (515°C)$$

$$Co_3(PO_4)_2 + CaO \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2 + CoO \quad (520°C)$$

$$MnSiO_3 + CaO \longrightarrow CaSiO_3 + MnO \quad (565°C)$$

Cu toată deosebirea cationilor și anionilor implicați, se vede că temperaturile de reacție sînt destul de apropiate, îndreptățind presupunerea unei temperaturi caracteristice la care oxidul de calciu este capabil să reacționeze relativ rapid cu o substanță solidă. Temperaturile caracteristice pot fi utilizate în unele cazuri pentru orientare. În multe alte cazuri însă abaterile acestora față de temperaturile de desfășurare ale unei reacții notabile sînt însemnate. Aceasta apare ca normal dacă se iau în considerare complexitatea forțelor care acționează în diversitatea rețelelor substanțelor solide și numărul mare de factori care pot influența difuzia în substanțe solide.

În ceea ce privește influența temperaturii asupra vitezei de reacție, în mod obișnuit aceasta este descrisă de o lege de tipul :

$$K = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

în care K este constanta de viteză, iar mărimile A și Q în funcție de procesul elementar care controlează viteza reacției pot avea sensuri fizice și valori destul de diferite (așa cum s-a mai amintit — o asemenea dependență de tip Arrhenius implică atingerea echilibrului între speciile activate și reactivate presupus de factorul Boltzmann : $\exp\left(\frac{Q}{RT}\right)$.

De exemplu, pentru cazul reacțiilor controlate de viteza reacției chimice propriu zise, după Budnikov și Ghinstling, factorul preexponențial $A = P \cdot Z_0$, în care P este un factor steric sau de probabilitate, Z_0 — numărul de ciocniri binare (pentru reacțiile bimoleculare) ale particulelor reactante, iar Q este energia de activare a reacției.

În reacțiile controlate de difuzie, viteza este determinată de mărimea coeficientului de difuzie D. Exprimînd dependența cunoscută a acestuia de temperatura absolută în forma $D = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$, în acest caz factorul preexponențial A are semnificații de ordin structural, depinzînd de vitezele de oscilație ale elementelor structurale ale rețelei și de distanța pozițiilor de echilibru ale particulelor învecinate iar Q este energia de activare a difuziei, energia necesară pentru „afinarea" rețelei, depinzînd de forțele de legătură caracteristice acesteia. Dacă se scrie ecuația sub forma :

$$K = A \cdot \exp.\left(-\frac{Q}{RT}\right) \qquad \text{(VII.4.56)}$$

logaritmînd : $\ln K = \ln A - \frac{Q}{RT}$

trecînd la logaritmi zecimali :

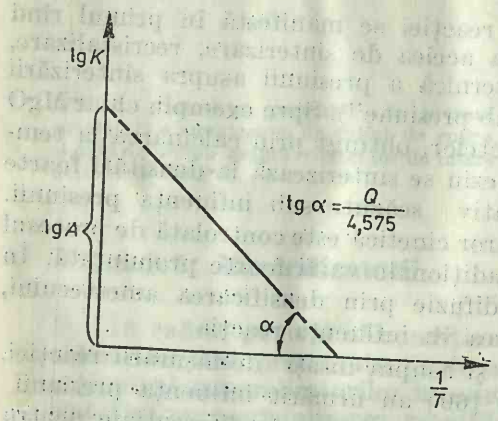
$$\log K = \log A - \frac{Q}{2{,}303\ R \cdot T} = \log A - \frac{Q}{4{,}575\ T}$$

Pe această bază, din reprezentarea grafică a datelor experimentale pentru valorile lui K la diferite temperaturi printr-un sistem de coordonate $\log K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ se pot determina valorile factorului preexponențial și ale energiei de activare. În fig. VII.36 se prezintă alura reprezentărilor $\log K = f\left(\frac{1}{T}\right)$

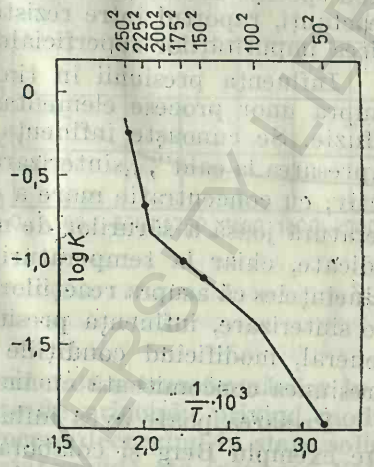
În cazurile cînd pe parcursul reacției se schimbă procesul elementar care controlează viteza reacției deci cînd se succed procese avînd energii de activare diferite, ecuațiile $\log K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ se vor referi la o succesiune de drepte cu pante diferite. Spre exemplu, în fig. VII. 37 este prezentată con-

form datelor lui Garcia — Clavel [55] dependența de temperatură a constantei de viteză pentru deshidratarea termică a oxidului de crom hidratat.

După cum reiese clar din figură, apar fenomene caracterizate prin trei energii de activare diferite și numai cercetările folosind mijloacele combinate ale difractometriei RX, analizei termice diferențiale, micro-



VII.36. Liniarizarea dependenței de temperatură absolută a constantei de viteză.



VII.37. Dependența de temperatură a $\log K$ pentru deshidratarea termică a oxidului de crom hidratat.

scopiei electronice, analizei termogravimetrice în regim izoterm și analizei chimice, au permis elucidarea proceselor implicate. Este de asemenea necesar să se țină seama de intensitatea diferită a influenței temperaturii asupra vitezei de reacție în funcție de natura fenomenului care controlează reacția. După cum arată Budnikov și Ghinstling pentru reacțiile controlate de difuzie, la o creștere a temperaturii cu 10°C viteza se mărește cu 10—40 %, în timp ce pentru reacțiile controlate de viteza reacției chimice propriu-zise, la o creștere a temperaturii cu 10°C viteza reacției crește de 2—4 ori și mai mult.

Caracterul dependenței de temperatură a vitezei de reacție mai este influențat alături de compoziția chimică și de compoziția granulometrică a amestecului de reactanți, de gradul de omogenizare al acestora și de mărimea suprafeței de contact. Astfel, conform autorilor citați, la formarea $CaFe_2O_4$, viteza de reacție poate crește destul de brusc după sinterizare, cînd are loc o creștere importantă a suprafeței de contact a reactanților.

VII.4.9.4. Presiunea

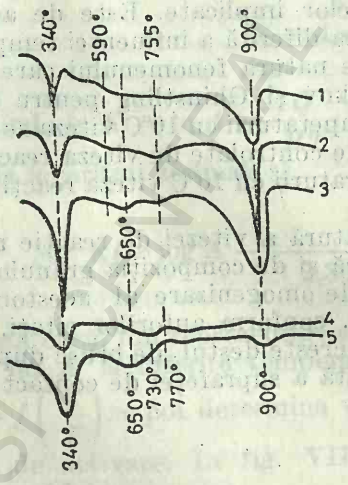
Influența presiunii poate fi privită sub două aspecte distincte: a) rolul presării (compactizării prealabile a amestecului de pulberi ale reactanților), b) decurgerea sub presiune a însăși reacției.

În primul caz se poate realiza o mai bună apropiere a granulelor și un contact mai intim (suprafața mărită de contact), ceea ce influențează favorabil viteza de desfășurare a reacției. În cel de al doilea caz, conform

principiului Le Chatelier poate fi modificat (deplasat) însuşi echilibrul reacţiei. Primul aspect se referă la modificarea prin compactizarea prealabilă, a distanţei între granulele vecine, a formei şi mărimii suprafeţei de contact între acestea. Modificarea vitezei reacţiei se va manifesta în mod specific în funcţie de: distribuţia relativă în amestec a granulelor de reactanţi, raportul între rezistenţele şi durităţile lor, prezenţa şi răspîndirea impurităţilor superficiale etc.

Influenţa presiunii în timpul reacţiei se manifestă în primul rînd asupra unor procese elementare ca acelea de sinterizare, recristalizare, difuzie. Se cunoaşte influenţa puternică a presiunii asupra sinterizării („presarea la cald", „sinterizarea sub presiune"). Spre exemplu chiar MgO activ, cu concentraţie mare a defectelor, obţinut prin calcinarea la temperatură joasă a sărurilor de magneziu se sinterizează la densităţi foarte ridicate, chiar la temperaturi relativ scăzute sub influenţa presiunii. Bineînţeles că asupra reacţiilor a căror cinetică este controlată de procesul de sinterizare, influenţa presiunii adiţionale va fi foarte pronunţată. În general, modificînd condiţiile de difuzie prin densificarea amestecului, presiunea concomitentă cu încălzirea va influenţa reacţia.

Presarea poate avea influenţă şi asupra însăşi desfăşurării reacţiei. De exemplu Berg şi colaboratorii [60] au urmărit influenţa presiunii asupra mai multor reacţii, comparînd termogramele diferenţiale pentru amestecul pulberilor de reactanţi turnat liber şi acelea pentru amestecul presat la 6000 de N/cm² la temperatura camerei şi la 300°C (fig. VII. 38).

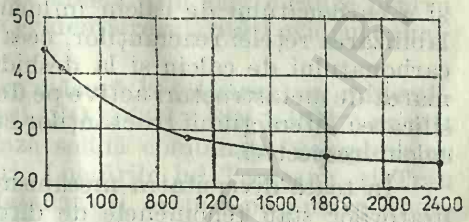


VII.38. Curbele diferenţiale de încălzire ale amestecului de $CaCO_3$ şi $MgSO_4.H_2O$: 1) amestecul 2 : 1 nepresat; 2) idem după 5 minute presare la temperatura camerei; 3) idem după 8 ore presare la 300° C; 4) amestecul 1 : 10 nepresat; 5) idem după 5 minute presare la temperatura camerei. Presiunea 6000 daN/ m^2.

Se constată o intensificare sensibilă a efectelor termice şi chiar apariţia în sistem de faze noi în proporţie de cca 1—2 %.

Pentru unele din reacţiile care au loc în prezenţă de faze gazoase sau lichide, presiunea poate nu numai să nu influenţeze favorabil cinetica reacţiei ci chiar să micşoreze viteza de reacţie. Ghinstling şi Pecikovski au dovedit acest lucru prin interacţiunea sulfatului de cupru cu oxid de Pb (la 500°C) (fig. VII.39).

Se poate deci afirma că direcția și intensitatea cu care presiunea influențează reacțiile în stare solidă se poate manifesta în chip diferit, aceasta depinzînd de caracteristicile fizice și compoziția chimică a amestecului de reactanți și de natura și importanța relativă a proceselor elementare care controlează viteza globală a reacției.



VII.39. Influența presiunii de presare prealabilă a amestecului de sulfat de cupru și oxid de plumb asupra vitezei lor de interacțiune la 500 °C.

VII.4.9.5. Mineralizatorii

În cadrul general al condiționării cinetice a transformărilor în stare solidă, au fost prezentate unele aspecte de principiu privind modul de acțiune al mineralizatorilor în unele procese decurgînd în stare solidă ca sinterizarea, recristalizarea, reacțiile în stare solidă etc. (vezi cap. VII.2.4). După cum s-a văzut, diversitatea condițiilor posibile de acțiune și complexitatea mecanismelor de acțiune care pot fi luate în considerare fac dificilă tratarea pe o bază unitară a numărului mereu crescînd de cazuri în care acțiunea mineralizatorilor influențează esențial reacțiile între substanțe solide. Astfel Barta [64] citează nu mai puțin de cincisprezece moduri posibile de acțiune a mineralizatorilor asupra reacțiilor în stare solidă, clasificînd mineralizatorii în trei grupe mari, acționînd respectiv asupra:

1) formării centrelor de cristalizare;

2) vitezei de cristalizare;

3) asupra rețelei cristaline (în rîndul cărora distinge mineralizatorii superficiali, structurali și difuzionali).

Este evidentă gama foarte largă de tipuri de acțiuni mineralizatoare care pot fi încadrate în fiecare din aceste grupe.

În aprecierea influenței posibile a mineralizatorilor trebuie să ținem seama de faptul că aceștia pot influența toate procesele elementare sau stadiile care apar într-o reacție și că influența mineralizatorului asupra unora dintre aceste stadii poate fi complet inversă pentru altele sau, în orice caz, prezența mineralizatorului le poate influența în mod diferit. Avîndu-se în vedere că efectul global va fi o rezultantă a acestor influențe, caracterul acestui efect global se va aprecia prin influența mineralizatorului asupra procesului elementar care controlează viteza reacției (reacție chimică, difuziune, adsorbție etc.). Astfel, efectul global al mineralizatorului asupra unei anumite reacții concrete poate fi înțeles și cu mare probabilitate prevăzut numai pe baza înțelegerii mecanismului și eficacității relative a acțiunii acestuia asupra diverselor stadii sau procese elementare ale reacției care trebuiesc deci bine cunoscute. În condițiile unei reacții ale cărei procese elementare de bază sînt bine cunoscute, acțiunea

mineralizatorilor poate fi tratată pe o bază unitară, clară, întemeiată pe caracteristicile structurale ale sistemului în discuţie. Ca un exemplu de deosebit interes teoretic şi practic în această privinţă se poate menţiona acţiunea în stare solidă a mineralizatorilor asupra reacţiilor în stare solidă la formarea clincherelor de ciment portland.

Conform lui Teoreanu [40], la interacţiunea componentei argiloase şi a carbonatului de calciu influenţa mineralizatorilor se realizează prin labilizarea reţelei reactanţilor, ceea ce duce la accelerarea descompunerii carbonatului de calciu şi la deshidratarea componentei argiloase cu formarea de metastructuri active pe de o parte, iar pe de altă parte la intensificarea interacţiunii reactanţilor cu formarea silicaţilor şi aluminaţilor de calciu respectivi.

În toată diversitatea mecanismelor posibile, la baza acţiunii mineralizatorilor stau fenomenele de difuziune—iniţial la suprafaţă şi apoi în volum — prin care pătrunderea ionilor mineralizatorului în reţeaua reactanţilor poate duce la formarea de soluţii solide, de compuşi intermediari sau poate duce la ruperea legăturilor. Ca urmare poate avea loc o creştere a energiei libere a substratului, o labilizare a reţelei cristaline.

La folosirea ca mineralizatori a unor săruri simple, la unul şi acelaşi anion, procesul de difuzie decurge cu o viteză cu atît mai redusă cu cît raza cationului este mai mare. Efectul de micşorare a temperaturii de decarbonatare a $CaCO_3$ exercitat de fluorurile elementelor din grupele I şi II principale ale Sistemului Periodic are loc conform seriilor descrescătoare:

$$Li^+ \rightarrow Na^+ \rightarrow K^+$$

$$Mg^{2+} \rightarrow Ca^{2+} \rightarrow Ba^{2+}$$

comparaţia fiind valabilă pentru cationii elementelor din aceeaşi grupă a Sistemului Periodic.

Acţiunea compuşilor cu fluor asupra componentului argilos se manifestă prin ruperea legăturilor Si—O şi Al—O cu distrugerea parţială a complecşilor silicoaluminici.

După cum s-a amintit în consideraţii anterioare referitoare la mecanismul reacţiilor în stare solidă, în interacţiunile $CaO—SiO_2$ şi $Al_2O_3—CaO$, componenta care difuzează este oxidul de calciu (difuzie cuplată a ionilor Ca^{2+} şi O^{2-}) cu formare de silicaţi şi aluminaţi.

În cazul amestecului brut pentru obţinerea clincherului de ciment portland este important efectul de facilitare a difuziei CaO în componentul argilos [40] realizat prin distrugerea reţelei acestuia din urmă. Folosind aceleaşi fluoruri şi apreciind efectul mineralizator prin scăderea cantităţii de CaO liber rămas după calcinări la temperaturi relativ joase (1200°C), cantităţile de CaO liber scad în funcţie de natura cationilor în seriile:

$$K^+ \rightarrow Na^+ \rightarrow Li^+$$

$$Ba^{2+} \rightarrow Ca^{2+} \rightarrow Mg^{2+}$$

Pentru adaosuri de oxizi este posibilă formarea soluțiilor solide interstițiale sau de substituție prin înlocuirea Ca^{2+}, sau Si^{4+} și Al^{3+}. Cu cît diferența razelor ionice ale cationilor mineralizatori și a celor substituiți este mai mare, deformarea rețelei reactanților și activizarea astfel obținută cresc. Creșterea razei ionului mineralizator intrat în soluție solidă interstițială duce de asemenea la creșterea gradului de deformare a rețelei reactantului, însă în funcție de natura cationului, posibilitatea formării de legături suplimentare poate produce un efect invers. Din aceste cauze pentru acțiunea oxizilor este greu să se pună în evidență regularități evidente similare celor din cazul fluorurilor.

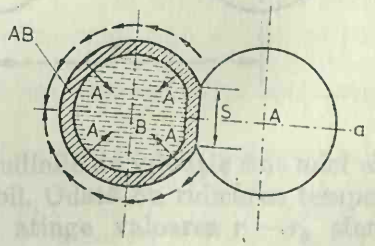
Tabloul se complică în și mai mare măsură la folosirea ca mineralizator a unor săruri cu anioni complecși (NO_3^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}) cu atît mai mult cînd aceștia pot forma în fază solidă combinații complexe cu reactanții sau cu produșii intermediari. Lucrările lui Teoreanu și Tran Van Huynh [61—62] oferă o discuție detaliată și extinsă pe o mare diversitate de condiții, asupra acțiunii mineralizatorilor în sisteme de acest tip.

Chiar din prezentarea sumară făcută pe baza celor citate, considerăm că apare evidentă creșterea complexității pe măsura gamei de mineralizatori și a condițiilor de acțiune a acestora, ca și faptul că în sisteme restrînse, cu condiții mai exact delimitabile, aportul parametrilor structurali ai mineralizatorilor și ai reactanților se dovedesc determinanți.

VII.4.9.6. Prezența în sistem a fazelor lichide sau gazoase

S-a arătat că, global, o reacție în stare solidă decurge pornind de la suprafața de contact între reactanți, că se formează, pornind de la această suprafață, un strat al produsului de reacție iar continuarea reacției este condiționată de difuzia prin acest strat a cel puțin unuia dintre reactanți.

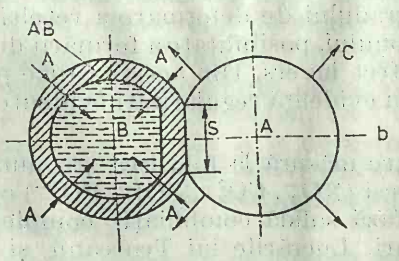
După cum arată fig. VII.40, în cazul unei reacții strict în fază solidă, la început prin suprafața de contact S are loc contactul între reactanții A și B. Abia în timp, prin difuzie superficială, A migrează acoperind suprafața reactantului B putînd da naștere compusului AB.



VII.40. Difuziunea superficială a reactantului mai mobil în cazul unei reacții strict în fază solidă.

În cazul prezenței unei faze lichide sau gazoase care dizolvă respectiv conține reactantul A, acesta intră rapid în contact cu întreaga suprafață a reactantului B pe care se descarcă și reacția începe, bineînțeles în acest caz sensibil accelerată (fig. VII.41).

Luînd în considerare efectul considerabil de accelerare a reacţiilor datorat fazelor lichide sau gazoase prezente în sistemul reactant, viteza neobişnuit de mare a unor reacţii între reactanţii solizi se atribuie în



VII.41. Condiţiile de difuziune la prezenţa în sistem a fazei lichide sau gazoase care conţine reactantul.

unele cazuri formării intermediare a fazei lichide sau gazoase prin procese de sublimare, evaporare, topire eutectică etc. Pentru a ilustra acest punct de vedere menţionăm viteza relativ ridicată de formare a galnitului ($ZnAl_2O_4$) din oxizi care se atribuie [63] trecerii ZnO în fază gazoasă şi reacţiei ulterioare dintre Al_2O_3 solid şi ZnO gazos.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITARĂ LIBRARY

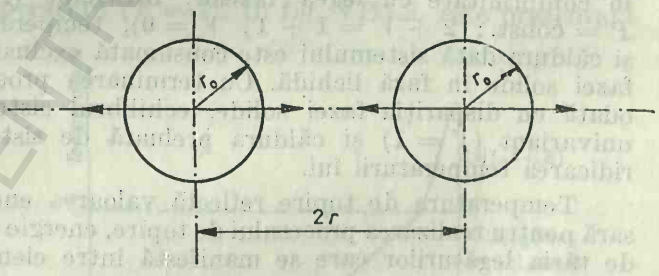
VIII. TRANSFORMĂRI FIZICO-CHIMICE CU MODIFICAREA STĂRII DE AGREGARE

VIII.1. Procese cu modificarea stării de agregare

VIII.1.1. Topirea

În stare solidă substanțele prezintă, așa cum s-a arătat mai înainte, un grad de ordonare mai mare sau mai mic al unităților de structură: atomi, ioni sau molecule, ordonare după care se deosebește: o stare cristalină respectiv amorfă sau sticloasă. Indiferent de gradul de ordonare a particulelor componente, acestea au într-o fază solidă poziții relativ rigide executînd mișcări vibratorii care, după conținutul caloric al sistemului și natura legăturilor chimice care există între particule, se caracterizează printr-o anumită amplitudine și frecvență. Prin mărirea conținutului caloric al sistemului, odată cu creșterea temperaturii, amplitudinea vibrației particulelor componente devine tot mai mare, pînă cînd este egală cu distanța între particule și acestea se „eliberează" din pozițiile lor iar faza solidă se năruie — se „topește".

Folosind un model mecanic simplu (fig. VIII.1.), în care elementele de rețea, asimilate în primă aproximație cu niște sfere rigide cu raza r_0, care efectuează în jurul unor poziții de echilibru vibrații armonice cu frecvența ν_0, (r = semidistanța dintre centrele particulelor), Lindeman a dedus încă în anul 1910 o relație între punctul de topire al unei substanțe simple și frecvența de vibrație.



VIII.1. Modelul lui Lindeman pentru interpretarea punctului de topire al cristalelor.

Deoarece $r > r_0$, cît timp amplitudinile de vibrație sînt mici elementele nu se perturbează reciproc sensibil. Odată cu ridicarea temperaturii amplitudinea crește însă și cînd ea atinge valoarea $r - r_0$ sferele se ciocnesc și se produce topirea.

Conform mecanicii clasice, energia totală a unui oscilator armonic de masă m, care vibrează cu frecvența ν_0 și cu amplitudinea $r - r_0$ este

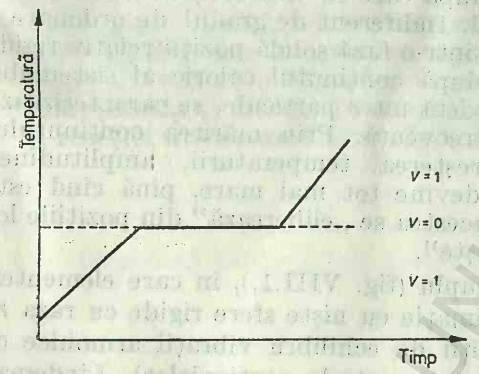
$$E = 2\pi^2 \cdot \nu_0 m(r - r_0)^2$$

Pe de altă parte, la punctul de topire se poate considera valabilă regula Dulong-Petit; prin urmare, la temperatura de topire (T_t)

$$E_t = k \cdot T_t.$$

Cunoscîndu-se mărimea amplitudinii critice $r - r_0$, care după Lindeman, în concordanţă cu date experimentale, este $r - r_0 \cong 0{,}1\ r$ (valoarea lui r este în strînsă legătură cu constanta de reţea a substanţei şi calculabilă din volumul ei molecular) se poate obţine din aceste relaţii ale energiei dependenţa dintr T_t şi ν_0.

Fiecare compus cristalin are, la o presiune dată, o singură temperatură de topire (sau punct de topire) care este pusă în evidenţă printr-un palier pe curba lui de încălzire (fig. VIII.2).



VIII.2. Curbă de încălzire (analiză termică directă).

La această temperatură coexistă în echilibru atît faza solidă (cristal) cît şi faza lichidă (topitură) a compusului. Echilibrul sistemului este, în conformitate cu legea fazelor, invariant ($F + V = C + 1$ pentru $P = \text{const.}$; $2 + V = 1 + 1$; $V = 0$), temperatura rămîne constantă şi căldura dată sistemului este consumată exclusiv pentru transformarea fazei solide în fază lichidă. Cu terminarea procesului de topire, adică odată cu dispariţia fazei solide, echilibrul sistemului devine din nou univariant ($V = 1$) şi căldura preluată de sistem determină din nou ridicarea temperaturii lui.

Temperatura de topire reflectă valoarea energiei de activare necesară pentru realizarea procesului de topire, energie care la rîndul ei depinde de tăria legăturilor care se manifestă între elementele componente ale sistemului.

În comparaţie cu un compus cristalin, o fază solidă sticloasă (amorfă) nu are o temperatură de topire. Transformarea ei din starea solidă în stare lichidă (topitură) se realizează într-un interval de temperatură în care sticla (care din punct de vedere structural poate fi considerată un „lichid" subrăcit rigidizat) se înmoaie treptat şi îşi micşorează viscozitatea pînă ce devine o topitură obişnuită ca şi cea care rezultă prin topirea fazei cristaline cu aceeaşi compoziţie.

Nu toţi compuşii prezintă însă o curbă simplă de încălzire cu un palier ca cea din fig. VIII.2, care este valabilă numai dacă faza lichidă (topi-

tura) se formează direct cu o compoziție ca cea a compusului, adică, dacă pentru un compus binar de exemplu, procesul de topire corespunde relației:

$$A_mB_n \xrightleftharpoons{t^\circ \text{ topire}} \text{liq } (mA + nB)$$

La topirea unor compuși chimici este posibilă însă și o transformare de fază după una din schemele:

$$A_mB_n \overset{t_g^\circ}{\rightleftharpoons} \text{liq } g + A$$

$$A_mB_n \overset{t_g^\circ}{\rightleftharpoons} \text{liq } g + B$$

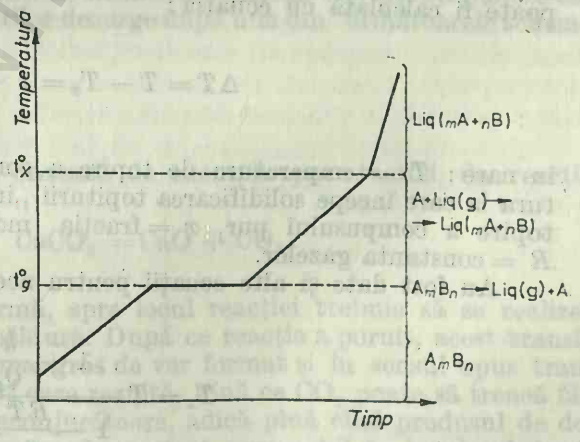
$$A_mB_n \overset{t_g^\circ}{\rightleftharpoons} \text{liq } g + A_xB_y$$

adică o „topire incongruentă" a compusului cînd alături de o topitură cu o anumită compoziție apare și o fază solidă care corespunde unui component al sistemului (A sau B) sau unui alt compus posibil (A_xB_y) din sistemul în care se încadrează compusul care se topește.

Este posibil de asemenea și un proces de topire cînd alături de formarea fazei lichide are loc și separarea unei faze gazoase, adică o transformare de fază după schema:

$$A_mB_n \overset{t_g^\circ}{\rightleftharpoons} \text{liq } g + \text{gaz}$$

La topirea unui compus care se topește cu separarea unei noi faze solide, curba de încălzire pune în evidență două etape pentru procesul de topire. O etapă se realizează la o temperatură fixă ($V = 0$) și una într-un interval de temperatură ($V = 1$). În fig. VIII.3, este prezentată



VIII.3. Curba de încălzire (analiza termică directă).

curba de încălzire pentru procesul de topire a unui compus A_mB_n care se topește după schema:

$$A_mB_n \rightarrow \text{liq } g + A \text{ (B sau } A_xB_y)$$

La temperatura t_y° are loc topirea incongruentă a compusului A_mB_n cu separarea fazei solide A(B sau A_xB_y) care, apoi, se topește în intervalul de temperatură $t_y - t_x$, interval în care topitura devine desigur tot mai bogată în componenta A atingînd la temperatura t_x°, cînd sistemul este complet topit, compoziția compusului A_mB_n care a fost supus procesului de topire.

Pentru un sistem cristalin dat, punctul (sau intervalul de topire) este o caracteristică care se modifică doar la schimbarea condițiilor externe de presiune ale sistemului (sau de atmosferă, dacă se topește incongruent după schema:

$$A_mB_n \leftrightarrows \text{liq} + \text{gaz}$$

și dacă modificarea atmosferei se referă la componenți care apar în faza gazoasă care se formează la topirea compusului).

Această comportare este în conformitate cu legea generală a diminuării constrîngerii a lui Le Chatelier (1885), care se formulează de obicei astfel: cînd asupra unui sistem în echilibru există o constrîngere, echilibrul se deplasează astfel încît constrîngerea să fie diminuată.

Variația temperaturii de topire dT (în funcție de variația presiunii dp este dată de ecuația Clausius-Clapeyron:

$$dT = T \frac{V_0^L - V_0^S}{Q_p} dp$$

în care: T = temperatura de topire; V_0^L și V_0^S = volumul specific al fazei lichide și solide; Q_p = căldura de topire.

Temperatura de topire depinde și de puritatea substanței. În majoritatea cazurilor un adaos chiar foarte mic la un compus pur duce la scăderea temperaturii de topire față de temperatura de topire a substanței pure.

După H. J. van't Hoff scăderea temperaturii (ΔT) la care începe procesul de solidificare a topiturii „impurificate" a unui compus pur poate fi calculată cu ecuația:

$$\Delta T = T - T_x = x \frac{RT^2}{Q_p}$$

în care: T = temperatura de topire a compusului pur, T_x = temperatura la care începe solidificarea topiturii „impurificate", Q_p = căldura de topire a compusului pur, x = fracția molară a substanței adăugate, R = constanta gazelor.

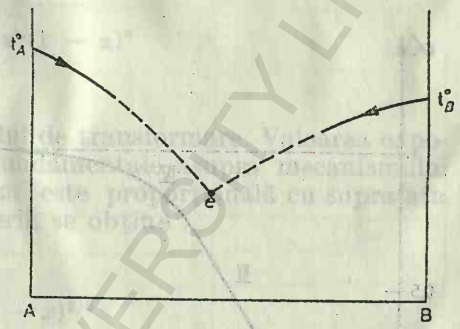
Au fost date și alte ecuații pentru acest calcul; de exemplu:

$$T_x = T \frac{1 + \frac{k}{Q_p}}{1 - \frac{RT}{Q_p} \ln x}$$

(ecuația lui J. van Laar), în care: k = căldura diferențială de dizolvare a componentului pur, înțelegînd prin aceasta cantitatea de căldură care

se degajă sau se absoarbe la amestecarea unui mol de topitură al compusului pur într-o cantitate foarte mare de topitură a compusului impurificat cu o fracție molară x a substanței adăugate.

Reprezentîndu-se grafic această modificare a temperaturii de topire a compusului pur în funcție de compoziția sistemului rezultă diagrama de topire a celor doi „componenți" A și B care dacă între ei nu intervine nici o interacțiune corespunde curbei lichidus a unui sistem binar elementar cu eutectic (fig. VIII.4.) în care t°_A este temperatura de topire-solidificare a



VIII.4. Curba lichidus în diagrama de stare a unui sistem binar elementar.

compusului A pur iar curba $t^\circ_A - e$, variația temperaturii de început de solidificare a topiturii A impurificată cu B respectiv de sfîrșit de topire a compusului A în prezența lui B.

În diagramă e reprezintă „eutecticul" sistemului A—B, eutectic care marchează compoziția amestecului A—B cu temperatura cea mai joasă de topire.

VIII.1.2. Descompunerea termică

Multe substanțe suferă la încălzire o reacție de descompunere care în marea majoritate a cazurilor decurge după una din următoarele scheme :

1. $A_{(s)} = B_{(s)} + C_{(g)}$

2. $A_{(s)} = B_{(s)} + C_{(s)}$

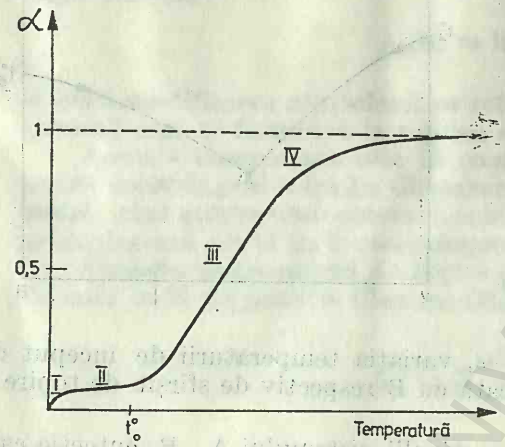
Obținerea varului se bazează de exemplu pe o astfel de reacție :

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

Reacția fiind endotermă, spre locul reacției trebuie să se realizeze un continuu transfer de căldură. După ce reacția a pornit, acest transfer are loc printr-un strat tot mai gros de var format și în sensul opus transferului de masă pentru CO_2 care rezultă. Pînă ce CO_2 poate să treacă fără piedică în faza gazoasă înconjurătoare, adică pînă cînd produsul de descompunere solid (CaO) formează un strat permeabil în jurul substanței care se descompune ($CaCO_3$) cinetica reacției este determinată de reacția la limita fazelor solide ($CaCO_3$/CaO). Odată cu micșorarea permeabilității CO_2 prin stratul de CaO format, transferul de masă pentru CO_2 prin CaO

format guvernează cinetica reacției de descompunere a $CaCO_3$. Deoarece în asemenea cazuri procesele topochimice joacă un rol însemnat, metodele obișnuite pentru cinetica proceselor chimice omogene și eterogene nu pot fi aplicate.

Nu există o teorie unitară pentru reacțiile de descompunere. Experimental se obține în general o cinetică de descompunere ca cea redată în fig. VIII.5 în care α este cantitatea relativă de substanță care se descompune.



VIII.5. Forma generală a unei curbe de descompunere (cantitatea relativă de substanță care s-a descompus α în funcție de temperatură).

Se pot distinge patru etape. La început o etapă cu o viteză de descompunere apreciabilă, cînd procesul este guvernat de reacții ale centrelor active (defecte de rețea etc.) de pe suprafața fazei solide care se descompune. Urmează apoi o „perioadă de incubație", care după timpul t_0° este urmată de etapa propriu-zisă de descompunere a substanței care în etapa finală IV se caracterizează printr-o micșorare pronunțată a vitezei de descompunere. Trebuie de asemenea precizat că nu în toate cazurile transformarea (descompunerea) este 100% adică $\alpha = 1$, atunci cînd reacția de descompunere încetează. De asemenea nu la toate sistemele solide apar cele 4 perioade în procesul descompunerii lor termice.

Notîndu-se cu x scăderea cantității în unități gravimetrice, cu t timpul, cu x_0 cantitatea inițială și cu k constanta cinetică, în perioada III-a :

$$\frac{dx}{dt} = k(x_0 - x) \qquad (1)$$

în care :

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

E = energia de activare ; k_0 = factorul preexponențial.

Pentru aplicații în cinetica reacțiilor de descompunere ecuația de mai sus se integrează, introducîndu-se anumite aproximări.

Formele diferențiale mai uzuale în studiul izoterm al descompunerii sînt:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot \alpha^n$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot \alpha^m(1 - \alpha)^n$$

În aceste relații α reprezintă gradul de transformare. Valoarea exponenților $n(m)$ rezultă din ipotezele fundamentale asupra mecanismului reacției. Admițînd de exemplu că viteza este proporțională cu suprafața totală a granulelor supuse decompunerii, se obține

$$\frac{dx}{dt} = k'(x_0 - x)^{2/3}$$

în care k' este o constantă aparentă de viteză, proporțională cu constanta cinetică k. Coeficientul de proporționalitate dintre cele două mărimi depinde de forma particulelor și natura suprafețelor de separare.

Integrarea ecuației duce la

$$(x_0 - x)^{1/3} = x_0^{1/3} - k' \cdot t$$

Pentru obținerea valorilor energiei de activare și a factorului preexponențial se apelează de regulă la metode termice de analiză, care prin variația greutății probei (TG) sau a suprafeței unui pic din curba unei analize termice diferențiale (ATD) redau destul de complet evoluția unei reacții.

Mărimile de calcul E și k_0 se obțin prin reprezentarea grafică a dependenței $\log k = f(1/T)$ în care prin transformări potrivite se introduc mărimile accesibile experimental.

Pentru rezolvarea ecuației cinetice se pleacă de la condiția constanței vitezei de încălzire, adică $\frac{dT}{dt} = a$ cînd ecuația fundamentală (1) devine:

$$\frac{dx}{(x_0 - x)^n} = \frac{k_0}{a} e^{-\frac{E}{Rt}}$$

Integrarea ecuației a dus la mai multe tipuri de ecuații care permit obținerea parametrilor cinetici din datele experimentale ale unei analize termogravimetrice. Cîteva tipuri reprezentative sînt prezentate în tabelul VIII.1.

Tipuri reprezentative de ecuații care permit obținerea parametrilor cinetici ai unor reacții de descompunere

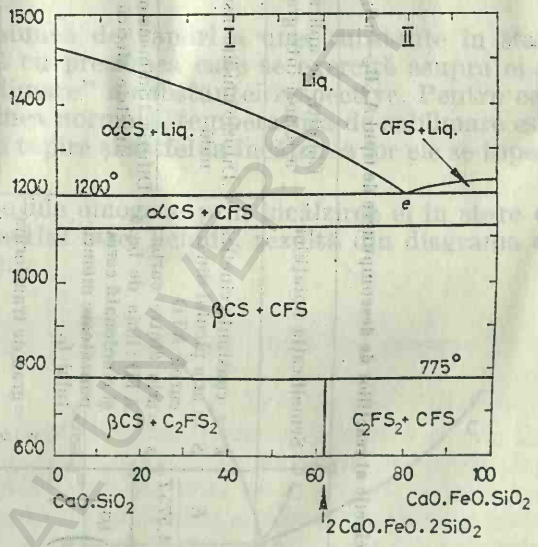
Ecuația	Forma integrală	Semnificația notațiilor	Condiții de aplicare a formei integrale	Modul de obținere a parametrilor cinetici
van Krevelen	$\ln\int_F^1 \frac{dF}{F^n} = \ln\frac{k_0}{a}\cdot\frac{b^{A/T_m}}{T_m}\cdot\frac{1}{\frac{A}{T_m}+1}+\left(\frac{A}{T_m}+1\right)\ln T$	F = fracția nedescompusă b = const = 0,368 T_m = temperatura la care viteza de reacție este maximă $A = \frac{E}{R}$	Reacția se desfășoară în intervalul $0{,}8\,T_m < T < 1{,}1\,T_m$	Se reprezintă grafic $\ln\int_F^1 \frac{dF}{F^n}$ în funcție de $\ln T$. Reprezentarea este liniară pentru valoarea corectă a lui n. Panta și ordonata la origine permit calcularea lui E și k
Horovitz-Metzger	$\frac{RT_s^2}{E} = e^{\frac{E}{RT_s}}\cdot\frac{a}{k_0}$ $\ln\ln\frac{w_0}{w} = \frac{E\theta}{RT_s^2}$	$w (w_0)$ = cantitatea supusă descompunerii $\theta = T - T_s$ T_s = temperatură de referință la care : $\frac{w}{w_0} = \frac{1}{e}$	Reacția de tipul $A_{(s)} \rightarrow B_{(g)}$	Reprezentarea grafică a celor două relații
	$\ln\ln\frac{w-w_t^f}{w-w_t^f} = \frac{E}{RT_s^2}$	w_t^f = greutatea finală a probei supusă descompunerii T_s = temperatura la care $\frac{w-w_t^f}{w_0-w_t^f} = \frac{1}{e}$	Reacție de tipul $A_{(s)} \rightarrow B_{(s)} + C_{(g)}$	
	$\frac{C^{1-n}-1}{1-n} = -\frac{k_0}{a}\cdot\frac{RT_s^2}{E}\cdot e^{\left[\frac{E}{RT}\left(1-\frac{\theta}{T_s}\right)\right]}$ $C_s = n^{\frac{1}{1-n}}$	C = concentrația substanței supusă descompunerii C_s = concentrația corespunzătoare vitezei maxime de reacție	Reacție de tipul $A_{(s)} \rightarrow B_{(s)} + C_{(s)}$	n se calculează obținînd C din determinarea experimentală
Freeman-Carrol	$-\frac{\frac{E}{2{,}303\,R}\cdot\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}{\Delta\log w_T} = -n + \frac{\Delta\log\frac{dw}{dt}}{\Delta\log w_T}$	$\frac{dw}{dt}$ = viteza de eliminare a componentei volatile w_T = cantitatea de componentă volatilă neeliminată la timpul t sau la temperatura T Δ = operator de diferență	Reacție de tipul $A_{(s)} \rightarrow B_{(s)} + C_{(s)}$ $\frac{dT}{dt} = a$	Reprezentarea grafică a $\frac{\Delta\log\frac{dw}{dt}}{\Delta\log w_T}$ în funcție de $\frac{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}{\Delta\log w_T}$. Din pantă se obține E, iar n din ordonata la origine

Mai greu se realizează studiul cinetic al reacţiilor de descompunere, fără variaţia greutăţii sistemului în timpul transformării, de tipul

$$A_{(s)} = B_{(s)} + C_{(s)}$$

ca de exemplu, pentru descompunerea fero-akermanitului (silicat dublu de fier şi calciu) care prin încălzirea lui se descompune conform diagramei lui Bowen N.L. (figura VIII.6) la 775° în feromonticelit şi wollastonit.

Cinetica acestei reacţii poate fi studiată cu ajutorul datelor furnizate de o analiză termică diferenţială (ATD).



VIII.6. Diagrama de faze a sistemului binar : wollastonit — feromonticelit.

O relaţie simplă pentru calcularea constantei de viteză din datele ATD a fost dată de Borchardt

$$k = -\frac{\mathrm{d}\frac{n}{n_0}}{\mathrm{d}t} = \frac{\Delta T}{S}$$

în care, n/n_0 reprezintă fracţiunea de substanţă iniţială transformată, ΔT diferenţa de temperatură din curba corespunzătoare intervalului Δt, iar S — aria picului.

Alte tipuri de ecuaţii care permit obţinerea parametrilor cinetici sînt prezentate în tabelul VIII.2.

VIII.1.3. Sublimarea

Înţelegem prin sublimarea unei faze solide transformarea ei în stare de vapori fără trecerea ei prin fază lichidă. Fenomenul este specific doar pentru unele substanţe (naftalină, iod, anhidridă carbonică solidă etc.). Tensiunea de vapori a acestor substanţe creşte cu temperatura.

Tabelul VIII.2

Modele matematice pentru studiul cinetic al reacțiilor de descompunere de tipul $A_mB_n \rightarrow nA_{(s)} + mB_{(s)}$

Ecuația	Forma integrală	Semnificația notațiilor	Condiții de aplicare a formei intergrate	Modul de obținere a parametrilor cinetici
Jander	$\log \frac{1}{T^2} \cdot \frac{\left(\frac{s}{S}\right)^2}{2} = \log \frac{kSR}{sE}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right) - \frac{E}{4{,}575T}$	k = constanta cinetică S = aria picului din curba ATD s = aria dintre curba ATD ; linia de bază și o ordonată corespunzătoare momentului t_i. $\frac{s}{S}$ = grad de transformare $= \alpha$ $k_0 = \frac{3}{2}k$	Difuzie unidimensională	Reprezentînd grafic expresia logaritmului din membrul sting al ecuației sub formă integrală în funcție de $1/T$, din panta dreptei se calculează energia de activare cu relația E[cal/mol] $= 4{,}575 \operatorname{tg} \beta$
Jander	$\log \frac{1}{T^2}\left\{\frac{1}{2}\left[1 + \left(1 - \frac{s}{S}\right)^{2/3}\right] - \left(1 - \frac{s}{S}\right)^{1/3}\right\} = \log \frac{k_0}{3a} \cdot \frac{R}{E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right) - \frac{E}{4{,}575T}$		Difuzie tridimensională, simetrie sferică	
Ghinstling-Brounstein	$\log \frac{1}{T^2}\left\{\frac{3}{2}\left[1 - \left(1 - \frac{s}{S}\right)^{2/3} - \alpha\right] - \frac{s}{S}\right\} = \log \frac{k_0}{s} \cdot \frac{RT^2}{E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right) - \frac{E}{4{,}575T}$		Difuzie tridimensională, simetrie sferică	

Expresia pentru presiunea de vapori, dedusă prin integrarea ecuației diferențiale Clapeyron-Clausius este

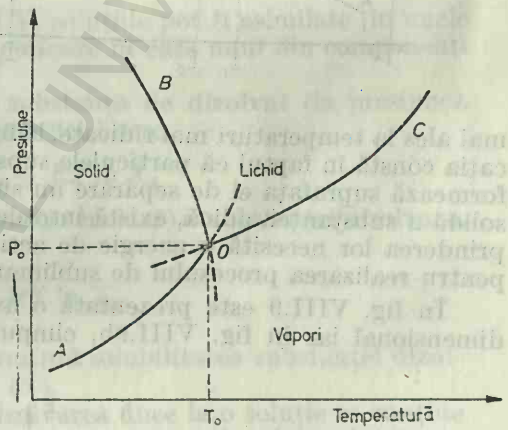
$$\log p_s = -\frac{E_0}{4{,}573\,T} + \frac{5}{2}\log T - \int_0^T \frac{\mathrm{d}T}{4{,}573\,T^2}\int_0^T C_p \mathrm{d}T + i$$

în care, E_0 — energia de sublimare (la zero absolut), C_p — căldura atomică a solidului, i — constanta de presiune (calculabilă respectiv determinabilă experimental).

Curba care redă, în funcție de temperatură, tensiunea vaporilor în echilibru cu cristalele substanței se numește „curba de sublimare" a substanței respective.

Temperatura la care presiunea de vapori a unei substanțe în stare solidă (cristalină) devine egală cu presiunea care se exercită asupra ei se numește „temperatura de sublimare" a substanței respective. Pentru cele mai multe substanțe, la presiunea normală, temperatura de sublimare este mai mare decît temperatura de topire și astfel la încălzirea lor ele se topesc fără să sublimeze.

Trecerea unei substanțe solide omogene prin încălzirea ei în stare de vapori, direct sau prin intermediul fazei lichide, rezultă din diagrama de faze a substanței (fig. VIII.8).



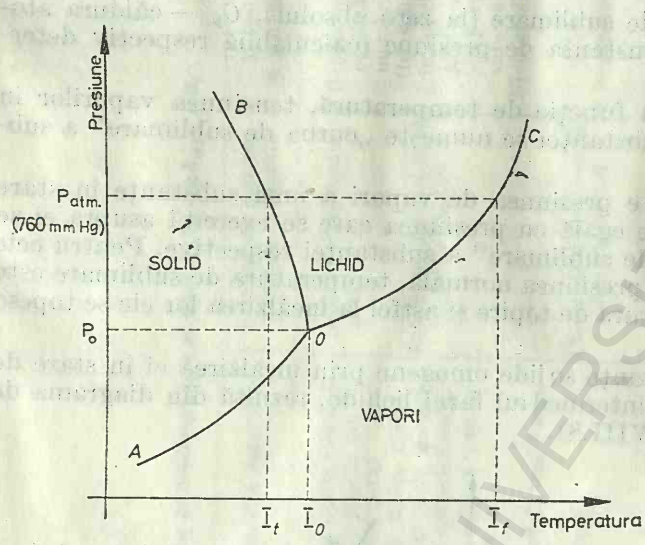
VIII.7. Diagrama de stare a unei substanțe pure.

În diagramă, curba AO (curba de sublimare) reprezintă condițiile de echilibru între starea solidă și cea gazoasă, curba BO (curba de topire) condițiile de echilibru între starea solidă și cea lichidă, curba CO (curba de vaporizare) condițiile de echilibru între starea lichidă și cea gazoasă a substanței. Punctul triplu O reprezintă singurele condiții de temperatură (T_0) și presiune (P_0) posibile, la care solidul, lichidul și vaporii substanței stau în echilibru. Pentru apă punctul triplu corespunde unei temperaturi de 0,0075°C și unei presiuni de 4,58 mm Hg. Pentru cele mai multe substanțe $P_0 < P_{atm}$ și ca atare trecerea lor din stare solidă în stare de vapori la P atm. se face prin intermediul fazei lichide.

Substanța a cărei diagramă de fază este cea din fig. VIII.8 se topește în condiții normale de presiune la temperatura T_t iar topitura ei „fierbe" la temperatura T_f. Substanța poate trece și direct din stare solidă în stare

de vapori, adică poate sublima, dar aceasta numai după micșorarea presiunii exterioare sub valoarea P_0.

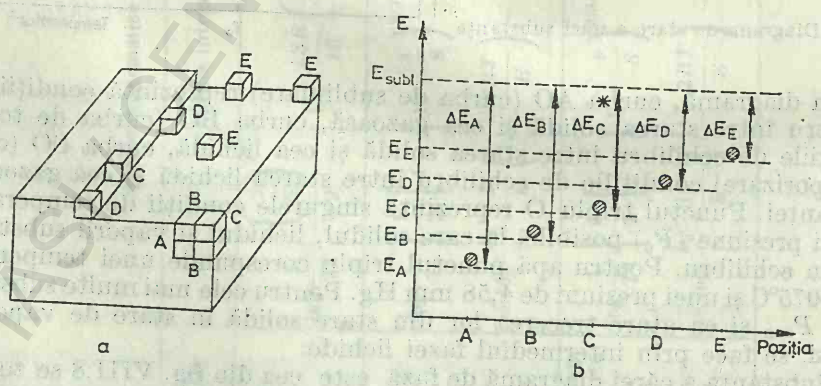
În general, substanțele solide nu sublimează, trecerea în stare de vapori realizîndu-se prin intermediul unui proces de topire și de vaporizare la fierberea fazei lichide care rezultă prin topirea substanței solide. Cu toate acestea putem vorbi de o „sublimare parțială", mai mare sau mai mică,



VIII.8. Diagrama de stare a unei substanțe pure.

mai ales la temperaturi mai ridicate, la foarte multe substanțe solide. Explicația constă în faptul că particulele substanței (atomi, ioni, molecule) care formează suprafața ei de separare nu sînt egal de puternic legate de faza solidă a substanței, adică, există întotdeauna și particule care pentru desprinderea lor necesită o energie de activare mai mică decît cea necesară pentru realizarea procesului de sublimare ca atare a substanței.

În fig. VIII.9 este prezentată o astfel de situație pe un model tridimensional iar în fig. VIII.9b, cîmpul de potențial al suprafeței fazei



VIII.9. Model cu posibilitățile de fixare a particulelor la suprafața unei rețele și energiile de activare relative necesare pentru desprinderea lor de rețea.

solide (valori relative ale energiei) și energiile de activare (ΔE_C) necesare pentru desprinderea particulelor de suprafața fazei solide.

Din cele două figuri se poate vedea că pentru realizarea „procesului de sublimare" al întregului sistem, adică pentru transformarea în întregime a fazei solide în stare de vapori energia de activare necesară este ΔE_C. Dacă această energie este asigurată procesul decurge continuu pînă ce transformarea este complet realizată. O oarecare „sublimare parțială" a substanței este posibilă însă și în cazul unor energii de activare mai mici (ΔE_E respectiv ΔE_D). Ea este însă limitată și stagnează odată cu desprinderea particulelor cu o energie potențială E_D și E_E.

Procesul sublimării unei substanțe solide depinde deci și de natura suprafețelor ei de separare și astfel implicit și de gradul ei de dispersie.

Practic, de sublimarea parțială trebuie să se țină cont la manipularea și utilizarea unor substanțe toxice, la fabricarea și exploatarea unor materiale utilizate în tehnicile de vîrf (electronică, cosmonautică etc.), cu pretenții mari în legătură cu constanța unor proprietăți ale materialului, proprietăți care printr-o sublimare parțială a unuia sau a unor componenți se pot schimba, modificînd astfel caracteristicile impuse materialului.

VIII.1.4. Dizolvarea

După cum s-a arătat în capitolul V, soluțiile pot fi asimilate (în unele cazuri formal) cu sisteme binare sau polinare în care unul din componenți este solventul.

Evoluția unui sistem solvent — substanță de dizolvat (la presiunea atmosferică) este redată de variația energiei libere

$$\Delta G_{\text{diz}} = \Delta G^0_{\text{diz}} + RT \ln X_A$$

în care X_A reprezintă concentrația (fracția molară) a substanței dizolvate.

Pentru echilibru: $\Delta G = 0$ și

$$\Delta G^0_{\text{diz}} = -RT \ln X_A$$

concentrația de echilibru X_A reprezintă solubilitatea substanței dizolvate pentru temperatura de echilibru (T).

Pentru compușii ionici, la care dizolvarea duce la o soluție ce conține ioni, concentrația speciei chimice se înlocuiește prin produsul de solubilitate K_s (pentru A_mB_n, $K_s = [A]^m \cdot [B]^n$) adică

$$\Delta G^0_{\text{diz}} = -RT \ln K_s$$

Mărimea ΔG^0 este legată de entalpie și entropie prin relația cunoscută:

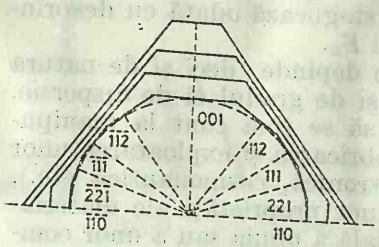
$$\Delta G^0_{\text{diz}} = \Delta H^0_{\text{diz}} - T \cdot \Delta S^{\text{diz}}_0$$

Înlocuind ΔG^0 în funcție de concentrația de echilibru se obține expresia:

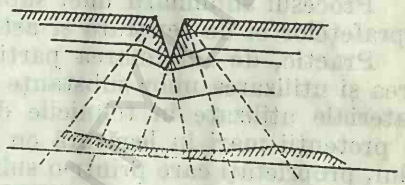
$$-\ln X_A = \frac{\Delta H^0_{\text{diz}}}{RT} - \frac{\Delta S^0_{\text{diz}}}{R}$$

Această relație arată dependența solubilității de temperatură. Din relație se observă că dacă variația de entalpie este nulă solubilitatea este independentă de temperatură. Dacă ea este pozitivă, solubilitatea crește cu temperatură iar în caz contrar, scade.

Din punct de vedere cinetic, dizolvarea poate fi considerată ca un fenomen reciproc față de creșterea cristalelor. Dacă privim de exemplu creșterea unei sfere de alaun (fig. VIII.10) procesul poate fi considerat



VIII.10. Reciprocitatea proceselor de creștere și dizolvare.



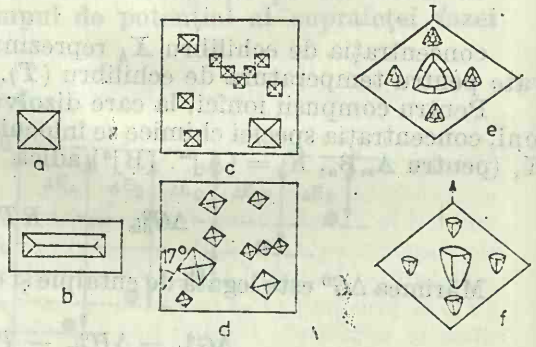
VIII.11. Mecanismul procesului de coroziune.

dizolvare, cu semn negativ al vitezei de deplasare, dacă semisfera convexă este privită ca semisferă concavă. Astfel creșterea unei sfere convexe corespunde exact dizolvării unei sfere concave și prin dizolvarea uneia semisfere concave se obțin aceleași fețe cu indici simpli ca la creșterea unui corp convex.

Prin corodarea unor fețe dezvoltate iau naștere figuri de coroziune sub forma unor adîncituri (fig. VIII.11). Formarea acestor adîncituri este legată de condiția ca fața respectivă să posede o viteză de translație (negativă) relativ mică, iar la suprafață să fie prezente defecte mai mari de structură.

Figurile de coroziune exprimă simetria feței respective a cristalului.

În fig. VIII.12 sînt reprezentate figurile de coroziune pe cristale de galenă (a), beril (b), sare gemă (c), silvină (d), calcită (e) și dolomită (f).



VIII.12. Figuri de coroziune la cristalele : *a*) galenă ; *b*) beril ; *c*) sare gemă ; *d*) silvină : *e*) calcită ; *f*) dolomită.

Figura de coroziune a galenei corespunde cubului piramidat (210), iar a berilului unei combinații de bipiramidă hexagonală (1011) cu prismă dihexagonală (2130).

Este deosebit de interesantă compararea figurilor de coroziune a NaCl și KCl, respectiv a calcitei cu dolomita. Se observă din figurile

VIII.12 c și VIII.12 d că figurile de coroziune (cub piramidat) ca și forma cristalelor, cuburi sînt identice la NaCl și KCl. Orientarea figurilor de coroziune în raport cu fața cristalului este însă diferită — paralelă cu contururile feței la NaCl și înclinată cu 7° la KCl, ceea ce denotă apartenența celor 2 specii cristaline la clase de simetrie diferite ($m3m$ —NaCl și 432-KCl).

Un exemplu la fel de tipic ne oferă comparația între figurile de coroziune pe o față de romboedru ($10\bar{1}1$), de calcită ($\bar{3}m$) și dolomită ($\bar{3}$) (fig. VIII 12 e și f). În primul caz figurile de coroziune sînt monosimetrice (m), în cazul al doilea ele sînt asimetrice.

Metoda corodării a găsit și altă aplicație, deosebit de importantă, marcarea dislocațiilor. Așa cum se arată intuitiv în fig. VIII.11 gropile de coroziune pe fețe principale apar întotdeauna acolo unde există defecte ale suprafeței.

Aceste defecte de structură sînt îndeosebi dislocații care se termină la suprafață. Deoarece vecinătatea liniilor de dislocație se caracterizează prin tensiuni elastice și eventual prin concentrația mărită a particulelor străine ea va deveni locul centrelor de formare a figurilor de coroziune.

Relația între solubilitatea și structura solidului

Dizolvarea unui cristal nu este un proces fizic simplu. Pentru dizolvarea lui el trebuie descompus în particule nodale și în această formă dispersă asimilată de către solvent. Cu alte cuvinte pentru dizolvare este necesar să aibă loc un proces al cărui energie depășește energia de rețea.

Interacțiunea între particulele rețelei cristaline și moleculele solventului în urma căreia se formează complecși relativ instabili (în soluție) se numește solvatare (în cazul apei — hidratare).

Dizolvarea unei substanțe cere deci ca energia de solvatare să depășească energia de rețea . Dacă energia de solvatare este mică în comparație cu energia de rețea, solvatarea, și ca atare nici dizolvarea nu va avea loc.

Diferența între energia de rețea $U^0_{\text{rețea}}$ și energia de solvatare $\Delta H^0_{\text{solv.}}$ la interacțiunea dintre o substanță cristalină și solvent reprezintă căldura de dizolvare

$$Q^0_{\text{diz.}} = H^0_{\text{diz.}} = U^0_{\text{rețea}} - \Delta H^0_{\text{solvatare}}$$

Energia de solvatare pentru compușii ionici poate fi reprezentată ca suma energiilor de solvatare a anionului și cationului

$$\Delta H^0_{\text{solv.}} = \Delta H^0_{\text{solv.C}} + \Delta H^0_{\text{solv.A}}$$

Energia de solvatare depinde de natura solventului și a substanței de dizolvat. O regulă empirică arată că pentru o substanță dată solvenții potriviți vor fi cei cu structură asemănătoare. Astfel se știe că apa reprezintă, prin caracterul său polar, un solvent ideal pentru majoritatea compușilor ionici, pe cînd pentru substanțe organice nepolare solvenții potriviți se găsesc tot printre lichidele organice nepolare (CCl_4).

Pentru punerea în evidență a dependenței dintre solubilitate și structură, Eggins R. urmărește variația relativă a energiei de rețea și energiei de solvatare în funcție de mărimea particulelor

Compararea mărimilor $U^0_{\text{rețea}}$ și $\Delta H^0_{\text{solv.}}$ se reduce în esență la aprecierea căldurii de dizolvare prin diferența celor doi termeni. Această diferență este de obicei mică deoarece cei doi termeni sînt de aceeași ordine de mărime.

Din acest motiv, asupra modului în care vor influența factorii structurali solubilitatea, pot fi deduse numai indicații calitative. Luînd în considerare dependența energiei de rețea de dimensiunile particulelor nodale și admițînd că energia de solvatare este tot de natură electrostatică se pot admite următoarele relații

$$U^0_{\text{rețea}} \cong \frac{const}{r_C + r_A},\quad \Delta H^0_{\text{solv.A}} \cong \frac{const}{r_A},\quad \Delta H^0_{\text{solv.C}} \cong \frac{const}{r_C}$$

Deci energia de rețea va varia după $\frac{1}{r_C + r_A}$ pe cînd energia de solvatare după $\left(\frac{1}{r_C} + \frac{1}{r_A}\right)$. Acest model explică bine variația solubilității pentru sistemele formate din cationi mici și anioni voluminoși, adică cînd $r_C \ll r_A$. Astfel:

— Pentru un anion dat (r_A = const) $U^0_{\text{rețea}}$ nu depinde de r_A, deci este practic constantă. $\Delta H^0_{\text{solv.}}$ în schimb este determinată de r_C și scade cu creșterea acestuia. Deci solubilitatea va descrește cu creșterea razei cationului. Un exemplu pentru acest caz este oferit de seria carbonaților sau sulfaților elementelor din grupa a II-a (solubilitatea $MgSO_4$ este 2,19 moli/litru iar a $BaSO_4$ — $6{,}3 \cdot 10^{-6}$).

— Pentru un cation dat (r_C = const), $U^0_{\text{rețea}}$ scade odată cu creșterea r_A, în timp ce $\Delta H^0_{\text{solv.}}$ este practic constantă. Solubilitatea va crește odată cu creșterea razei anionului (solubilitatea NaF este 1 incl/litru iar a NaCl — 6,1 moli/litru).

Dacă anionul are o rază mică comparabilă cu raza cationului asemenea concluzii simple nu se mai pot obține întrucît variația dimensiunii particulelor duce la variația valorii numerice a ambelor expresii. În această situație trebuie luați în considerare alți factori geometrici și electronici. Astfel dacă $r_C > r_A$, anionii nu mai distanțează suficient cationii între ei și astfel structura este slăbită ca urmare a respingerii electrostatice dintre cationi. Astfel solubilitatea fluorurilor și hidroxizilor metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase crește odată cu creșterea razei cationului.

Ținîndu-se cont că efectul termic al dizolvării poate avea orice semn, modelul, evident, reprezintă o imagine mult simplificată a factorilor ce influențează solubilitatea. Limitele modelului rezultă clar dacă în expresia $\Delta G^0_{\text{diz.}}$ se înlocuiește valoarea căldurii de dizolvare

$$\Delta G^0_{\text{diz.}} = (U^0_{\text{rețea}} - \Delta H^0_{\text{solv.}}) - T\Delta S^0_{\text{diz.}}.$$

Dizolvarea poate avea loc numai dacă $\Delta G^0_{\text{diz.}}$ este negativ iar mărimea solubilității este legată direct de valoarea acestuia prin relația:

$$\Delta G^0_{\text{diz.}} = -RT \ln K_s$$

Termenul entropic la dizolvare este întotdeauna pozitiv astfel încît, într-adevăr, diferența $U^0_{\text{rețea}} - \Delta H^0_{\text{solv.}}$ poate să influențeze solubilitatea.

Dar compararea comportării la dizolvare a două substanțe diferite presupune că în cele două situații termenul entropic să fie practic constant.

O imagine mai completă se poate obține ținindu-se cont de polarizarea solventului și a anionului rețelei de către cation întrucît atît mărimea energiei de rețea cît și a energiei de solvatare crește odată cu capacitatea polarizantă a cationului. După Stilwell C.W. se pot deosebi patru situații în funcție de polarizabilitatea relativă a solventului și anionului rețelei și de mărimea capacității polarizante a cationului (tabelul VIII.3.).

Tabelul VIII.3

Dependența solubilității de capacitatea de polarizare a cationului și polarizabilitățile solventului și anionului

Cation cu capacitatea de polarizare	Polarizabilitatea anionului în raport cu solventul (apă)	
	mai mare	mai mică
ridicată	$C_{0_{AgCl}} = 6 \cdot 10^{-6}$	$C_{0_{AgF}} = 14,0$
redusă	$C_{0_{NaCl}} = 6,01$	$C_{0_{NaF}} = 1,0$

Din tabel se observă că solubilitatea crește odată cu capacitatea de polarizare a cationului dacă polarizabilitatea anionului este mai mare decît a solventului și scade dacă moleculele de solvent sînt mai puternic polarizate de către cation.

Pentru compușii cu același cation, solubilitatea crește cu polarizabilitatea anionului dacă cationul este o capacitate polarizantă redusă și variază în sens invers pentru cationii puternic polarizanți.

Ultima regulă, conform căreia creșterea interacțiunilor de polarizare între anion și cation trebuie să ducă la micșorarea solubilității, este contrazisă de unele constatări experimentale. Astfel în seria NaF, CaF_2, $AlCl_3$, $ThCl_4$ în care distanța internodală $(r_C + r_A)$ este aproape constantă, solubilitatea scade doar între primii doi termeni iar apoi crește rapid de la CaF_2 la $ThCl_4$. Această variație își are explicația în micșorarea pronunțată a razei cationului prin creșterea sarcinii și ecranarea lui de către anionii voluminoși.

Ecranarea micșorează stabilitatea rețelei prin favorizarea formării moleculelor. Combinațiile ionice cu efecte de ecranare pronunțate prezintă volatilități ridicate, temperaturi de fierbere scăzute ($SnCl_4$ — 114°C; $AlCl_3$ — 81°C) și evident solubilități ridicate. Dacă ecranarea nu are loc (anion cu rază mică) creșterea sarcinii pozitive a cationului duce, conform reprezentărilor prin polarizare, la micșorarea solubilității. Pentru ilustrare prezentăm comparativ solubilitățile și temperaturile de fierbere pentru doi compuși ai aluminiului AlF_3 și $AlCl_3$

	Temperatura de fierbere	Solubilitatea gram/100 gr solvent
AlF_3	peste 1000°C	0,559
$AlCl_3$	81°C	69,9

VIII.2. Echilibre eterogene (diagrame de faze)

Proprietățile substanțelor solide, în primul rînd, ale metalelor, silicaților etc. sînt determinate în mare măsură de modul lor de formare din topituri, de transformările pe care le pot suferi în fază solidă și de interacțiuni pe care le pot avea, mai ales la temperaturi mai ridicate, cu agenți chimici gazoși, lichizi sau solizi cu care ajung în contact. Procesele care intervin predominant în transformările de fază ale acestor sisteme sînt procese de solubilizare, de separare precum și de formare, respectiv de descompunere a compușilor chimici. Dependența acestor procese de temperatură, de presiune și de concentrația componenților (la sisteme polinare) poate fi precizată termodinamic. Primul pas în această privință a fost făcut de W. Gibbs prin enunțarea legii fazelor, care a permis apoi, cu contribuția în continuare a unor savanți ca Roozeboom, van't Hoff, Tamman etc., fundamentarea teoriei echilibrelor eterogene, care prin eficiența ei practică este aplicată nu numai în domeniul științei (chimie, mineralogie, petrografie) dar și în tehnică (industria metalurgică, a silicaților tehnici).

Bazele teoriei echilibrelor eterogene

Sisteme. Printr-un sistem se înțelege un compus chimic, respectiv mai mulți compuși chimici, care la un moment dat se găsesc împreună și care în anumite condiții de temperatură și presiune sînt sau nu sînt capabili de a reacționa între ei. Astfel, amestecul intim de : SiO_2 și MgO constituie sistemul SiO_2—MgO ; de $CaCO_3$ și Na_2CO_3 sistemul $CaCO_3$—Na_2CO_3 etc.

Componenții sistemelor. Un sistem poate fi alcătuit din unul sau mai mulți componenți. După Gibbs se înțelege prin componenții unui sistem, acei compuși chimici care sînt necesari pentru formarea tuturor fazelor posibile în acest sistem. În chimia silicaților componenții sistemelor sînt în general oxizii metalici : SiO_2, Al_2O_3, Na_2O, K_2O, MgO, CaO, PbO, FeO, Fe_2O_3 etc. Astfel, de exemplu, sistemul de bază al sticlelor tehnice silico-calco-sodice este sistemul : SiO_2—CaO—Na_2O, sau al cimenturilor portland, sistemul : SiO_2—Al_2O_3—CaO—Fe_2O_3.

După numărul de componenți, sistemele pot fi : cu un component (unare) și polinare (binare, ternare, cuaternare etc.).

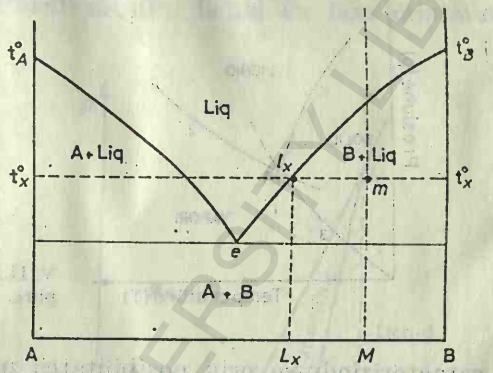
Fazele sistemelor. Prin noțiunea de „fază" se înțeleg porțiunile omogene ale unui sistem, cu aceleași proprietăți fizice și chimice, delimitate de alte faze prin suprafețe nete de separare.

După numărul fazelor, care coexistă la un moment dat în sistem, sistemul este omogen (dacă este constituit dintr-o singură fază) sau eterogen (dacă este constituit din două sau mai multe faze). Astfel, sub temperatura lui de topire, un compus chimic (de exemplu SiO_2) formează la echilibru un sistem omogen, alcătuit numai dintr-o fază solidă (cristalină) ; la temperatura lui de topire, compusul reprezintă un sistem eterogen format din două faze : o fază solidă (cristalină) și o fază lichidă (topitură), iar peste temperatura lui de topire, din nou un sistem omogen alcătuit numai dintr-o fază lichidă (topitură).

Un sistem polinar poate fi de asemenea omogen sau eterogen. Astfel, pentru sistemul $MgSiO_3$ — $FeSiO_3$ amestecul mecanic de $MgSiO_3$ și $FeSiO_3$ la temperatura normală este un sistem eterogen format din două faze solide (cristaline). Prin încălzire la o temperatură suficient de mare, care asigură

topirea lui integrală, sistemul devine omogen, format dintr-o singură fază lichidă (topitură). Izomorfia acestor compuși determină ca după solidificarea completă a topiturii, sistemul să fie tot omogen format dintr-o singură fază solidă : o „soluție solidă" de olivin.

Componenții unui sistem pot face parte, la un moment dat, dintr-o singură sau mai multe faze ale sistemului. Astfel, pentru amestecul M al sistemului A—B (fig. VIII.13) la temperatura t_x^0 componentul B intră



VIII.13. Diagrama de faze a unui sistem binar elementar.

în ambele faze care stau în echilibru la această temperatură : fază solidă (cristale B) și fază lichidă (topitura L_x).

Gradul de libertate. Pe baza deosebirii care există între o fază și un component ale unui sistem eterogen există, după Gibbs, posibilitatea caracterizării lui prin numărul gradelor de libertate pe care le prezintă.

Se numesc „grade de libertate" ale unui sistem, factorii independenți, care pentru echilibrul dat pot fi modificați, fără ca prin această modificare în sistem să apară faze noi sau să dispară din cele existente. Factorii fizici de echilibru ai unui sistem sînt : temperatura, presiunea și concentrația componenților. Plecîndu-se de la considerații termodinamice pentru caracterizarea stării de echilibru, la care există o egalitate pentru potențialele chimice ale componenților în fazele prezente, (în conformitate cu legea fazelor — cap. VII.1.1.) suma dintre numărul fazelor (F) și numărul gradelor de libertate (V) este egală cu numărul componenților (C) din sistem plus 2 (respectiv plus 1, pentru cazul cînd presiunea este un factor constant).

VIII.2.1. Sisteme cu un component (sisteme unare)

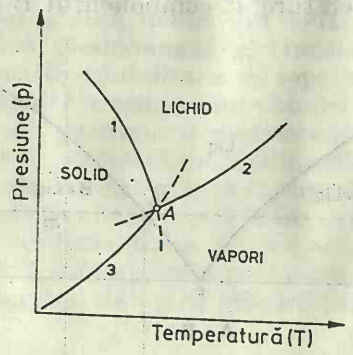
VIII.2.1.1. Echilibre de evaporare, sublimare și de topire

Aplicîndu-se legea fazelor la sisteme cu un singur component în care sînt posibile maximum 3 faze, echilibrele lor pot fi : di-, mono- sau invariante

Numărul fazelor (F)	Numărul gradelor de libertate (V)	
1	2	divariant
2	1	monovariant
3	0	invariant

Echilibrele în aceste sisteme, dintre faza solidă, lichidă și gazoasă, pot fi reprezentate grafic într-o diagramă rectangulară în care se reprezintă p în funcție de T (fig. VIII.14).

În diagramă echilibrele divariante sînt redate printr-o suprafață (de exemplu cea a fazei lichide este delimitată de curbele 1 și 2, fig. VIII.14)



VIII.14. Diagrama de stare a unei substanțe pure.

caracterizîndu-se prin posibilitatea modificării temperaturii și presiunii în limite largi, fără să se producă o modificare de fază. Echilibrele monovariante sînt redate prin curbe, care delimitează domeniul de existență a celor două faze coexistente (de exemplu în fig. VIII.14, curba de topire 1). În acest caz, de exemplu, poate fi variată în limite mai largi numai temperatura, presiunea fiind dependentă de modificarea temperaturii și invers. Echilibrul invariant care se caracterizează, la un sistem cu un singur component, prin coexistența a 3 faze, este redat în diagramă printr-un punct (în fig. VIII.14, punctul A), denumit punct triplu. Echilibrul este definit printr-o anumită temperatură și presiune, orice modificare a acestora determinînd și o modificare a compoziției de fază a sistemului.

În această diagramă alura curbei de topire (1 în fig. VIII.14) ne indică și faptul dacă volumul molar al fazei cristaline este mai mare sau mai mic decît cel al topiturii compusului. Dacă curba este înclinată înspre ordonata diagramei (ca în exemplul dat), adică, dacă cu ridicarea presiunii temperatura de topire scade — volumul molar al fazei solide este mai mare decît cel al topiturii compusului. Dacă curba de topire este înclinată spre dreapta, adică, dacă cu ridicarea presiunii temperatura de topire crește — volumul molar al topiturii este mai mare decît cel al fazei cristaline (cazul normal).

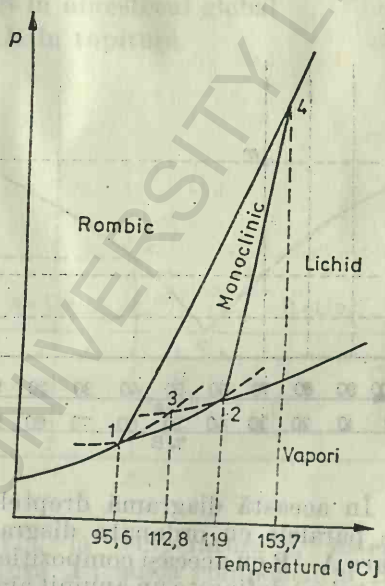
VIII.2.1.2. Sisteme cu un singur component care prezintă și transformări polimorfe

În afara punctului triplu, care caracterizează echilibrul: fază solidă — fază lichidă — fază gazoasă, pot apare în diagrama sistemelor cu un singur component și alte puncte triple și anume atunci cînd compusul prezintă mai multe modificații polimorfe (α, β etc.).

Ca exemplu este prezentată în fig. VIII.15 diagrama de faze a sulfului (fără respectarea scării temperaturii și presiunii) cu o modificație rombică și monoclinică în domeniul presiunilor joase.

Datorită transformărilor polimorfe posibile, diagrama de stare a sulfului prezintă 4 puncte triple, caracterizate prin valori pentru p și T, redate în tabelul VIII.4.

La presiuni mai ridicate sulful prezintă încă un punct triplu ($27468 \cdot 10^4$ N/m^2, 300°C) care indică echilibrul sulfului lichid cu faza cristalină



VIII.15. Diagrama de stare a sulfului.

Tabelul VIII.4

Puncte triple din diagrama de faze a sulfului

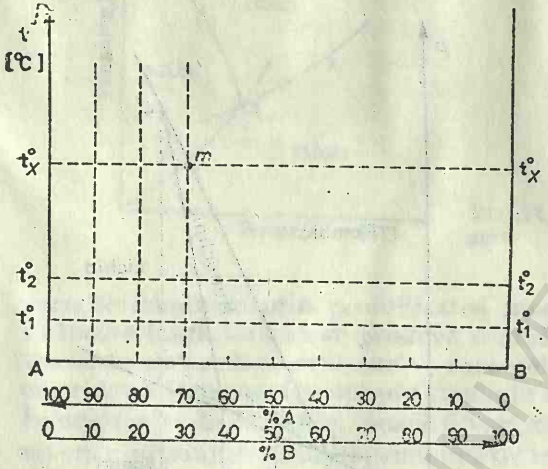
Punctul triplu	Presiunea, N/m^2	Temperatura °C	Stabilitatea
1	1,08	95,6	stabil
2	3,73	119	stabil
3	3,43	112,8	metastabil
4	$13734 \cdot 10^4$	153,7	stabil

rombică și una cubică. La temperaturi mai ridicate, echilibrele pentru sulf devin mai complexe prin formarea, în fază lichidă, a unor molecule de sulf diferite (sulf α și μ). Raportul în care coexistă este dependent de temperatură și sistemul devine un sistem binar.

VIII.2.2. Sisteme cu doi componenți (binare)

VIII.2.2.1. Reprezentarea grafică

Pentru reprezentarea grafică a transformărilor de faze posibile la încălzirea sau răcirea sistemelor formate din doi componenți se folosesc diagramele în care pe ordonată se marchează temperatura iar pe abscisă — care este împărțită în 100 diviziuni — compoziția sistemului în % greutate sau % molare (fig. VIII.16).



VIII.16. Reprezentarea grafică a unui sistem binar.

În această diagramă dreptele paralele cu abscisa sînt izoterme iar cele paralele cu ordonata diagramei locuri geometrice ale amestecurilor binare A—B cu aceeași compoziție. Fiecare punct în diagramă (de exemplu punctul m) definește un anumit amestec posibil în sistem și totodată temperatura la care se află (pentru m : amestecul cu 30% B și 70% A aflat la temperatura t°_x).

VIII.2.2.2. Relații cantitative în sisteme binare

a) *Pentru cazul cînd un component apare în întregime în faza lichidă*

Dacă se notează cu : X_A și X_B conținutul procentual al componentului A și B în amestecul global M (fig. VIII.17);

cu : x_A și x_B conținutul procentual al componentului A și B în topitura (X) care stă în echilibru la o temperatură t°_x cu B sau A;

atunci cantitatea procentuală a topiturii (p) la temperatura t°_x este dată pentru echilibrul A + liq. de relația :

$$p = \frac{X_B}{x_B} \cdot 100$$

iar pentru un echilibru B + liq. de relația :

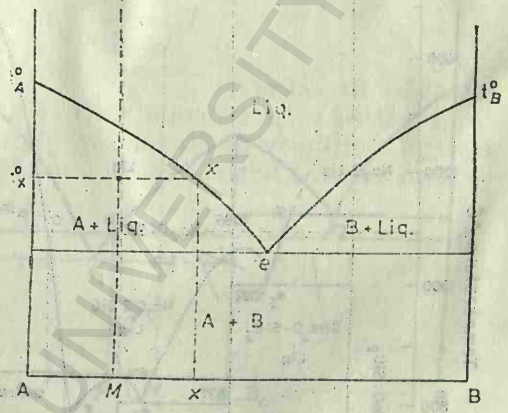
$$p = \frac{X_A}{x_A} \cdot 100$$

Cantitatea procentuală de fază solidă (A respectiv B) în echilibru cu topitura rezultă desigur din relația:

$$p'_{(B,A)} = 100 - p$$

Valabilitatea relației poate fi demonstrată cu ajutorul unui bilanț de materiale.

Fie: G — cantitatea totală de amestec (kg)
L — cantitatea totală de topitură la t_x°(kg)
X_A, X_B — procentul de A și B în amestecul global
x_A, x_B — procentul de A și B în topitură.



VIII.17. Precizarea echilibrului unui amestec binar cu ajutorul diagramei de faze.

Pentru exemplul dat (fig. VIII.17), la temperatura t_x° sistemul este format din fază solidă și din topitura X; adică componentul B se află numai în topitură. Poate fi scris deci:

$$G \cdot \frac{X_B}{100} = L \cdot \frac{x_B}{100}$$

$$\frac{L}{G} = \frac{X_B}{x_B}$$

sau

$$\frac{L}{G} \cdot 100 = p = \frac{X_B}{x_B} \cdot 100$$

Cunoscîndu-se cantitatea procentuală a fazei lichide (p) pentru un echilibru dat și totodată compoziția acesteia (x_A, x_B), se poate calcula desigur compoziția globală a sistemului cu relația:

$$X_A = \frac{p \cdot x_A}{100}$$

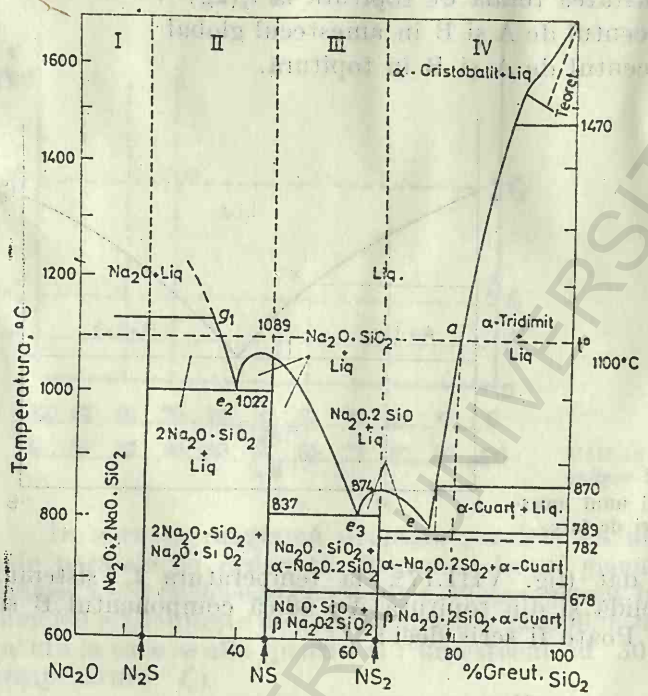
BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

respectiv

$$X_B = \frac{p \cdot x_B}{100}$$

Exemplul de calcul:

Problemă: În sistemul $Na_2O - SiO_2$ (fig. VIII.18) să se determine compoziția amestecului inițial care la temperatura de 1100°C este format din α-tridimit și 30% topitură.



VIII.18. Diagrama de faze a sistemului $Na_2O - SiO_2$.

Din diagramă rezultă compoziția topiturii în echilibru cu α-tridimit la 1100°C. Ea este dată de conoda *at* determinată de izoterma de 1100°C.

Punctului *a* (care, proiectat pe abscisă, marchează compoziția topiturii) îi corespunde un conținut de 22% Na_2O.

Conform relației:

$$X_{Na_2O} = \frac{p \cdot x_{Na_2O}}{100}$$

rezultă următoarea compoziție globală pentru amestecul inițial:

$$Na_2O = \frac{30 \cdot 22}{100} = 6{,}6\,\%$$

$$X_{SiO_2} = 100 - 6{,}6 = 93{,}4\,\%$$

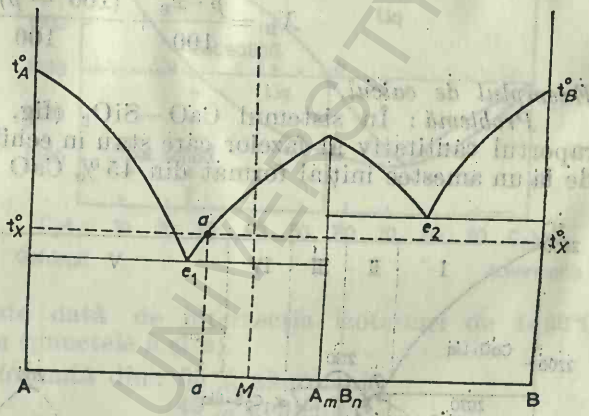
b) *Pentru cazul cînd topitura stă în echilibru cu o fază solidă care înglobează ambii componenți.*

$$p = \frac{X_{A,B} - x'_{A,B}}{x_{A,B} - x'_{A,B}} \cdot 100$$

în care:

$x'_{A,B}$ reprezintă conținutul procentual al componenților A sau B în faza solidă.

Demonstrarea relației (fig. VIII.19).



VIII.19. Precizarea echilibrului unui amestec binar cu ajutorul diagramei de faze.

Fie:

G — cantitatea totală de amestec (kg)

L — cantitatea totală de topitură la t°_x (kg)

S — cantitatea totală de fază solidă la t°_x (kg)

X_A, X_B — procentul de A și B în amestecul global (M)

x_A, x_B — procentul de A și B în topitură (a)

x'_A, x'_B — procentul de A și B în compusul A_mB_m

Bilanțul de materiale în raport cu A:

Cantitatea totală de A = cantitatea de A din solid + cantitatea de A din topitură.

$$G\frac{X_A}{100} = S\frac{x'_A}{100} + L\frac{x_A}{100}$$

$$G \cdot X_A = (G - L)\,x'_A + L \cdot x_A$$

$$G(X_A - x'_A) = L(x_A - x'_A)$$

$$\frac{L}{G} = \frac{X_A - x'_A}{x_A - x'_A}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

adică

$$p = \frac{X_A - x'_A}{x_A - x'_A} \cdot 100$$

Cunoscîndu-se cantitatea procentuală a topiturii şi compoziţia acesteia, compoziţia amestecului iniţial rezultă din relaţia

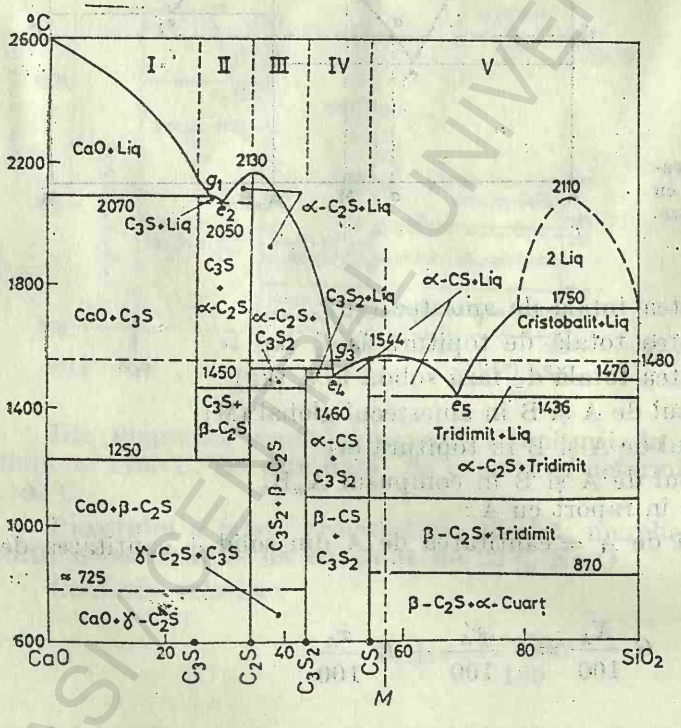
$$X_A = \frac{p \cdot x_A}{100} + \frac{(100 - p)\, x'_A}{100}$$

sau

$$X_B = \frac{p \cdot x_B}{100} + \frac{(100 - p)\, x'_B}{100}$$

Exemplul de calcul.

Problemă: În sistemul $CaO-SiO_2$ (fig. VIII.20) să se determine raportul cantitativ al fazelor care stau în echilibru la 1480°C, plecîndu-se de la un amestec iniţial format din 45 % CaO şi 55 % SiO_2.



VIII.20. Diagrama de faze a sistemului : CaO — SiO_2.

Din diagramă rezultă că la 1480°C sistemul este format dintr-o topitură (cu compoziţia 39 % CaO şi 61 % SiO_2) şi din fază solidă α-CaO · · SiO_2 (cu compoziţia 48,2 % CaO şi 51,8 % SiO_2)

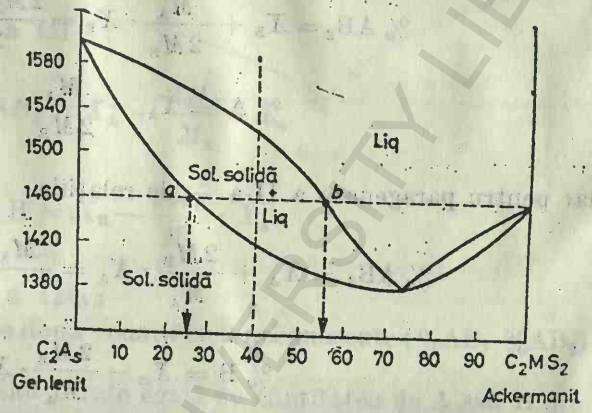
Procente fază lichidă:

$$p = \frac{X_{SiO_2} - x'_{SiO_2}}{x_{SiO_2} - x'_{SiO_2}} \cdot 100 = \frac{55 - 51{,}8}{61 - 51{,}8} \cdot 100 = 34{,}8\,\%$$

Cantitatea procentuală de α-$CaO \cdot SiO_2$:

$$100 - 34{,}8 = 65{,}2\,\%$$

Problemă: Plecîndu-se de la sistemul gehlenit — akermanit (fig. VIII.21) cu un amestec inițial format din 40 % $2CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$ și 60 % $2\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$, să se determine compoziția fazei lichide și a soluției solide care stau în echilibru la temperatura de 1460°C precum și raportul cantitativ al fazelor.



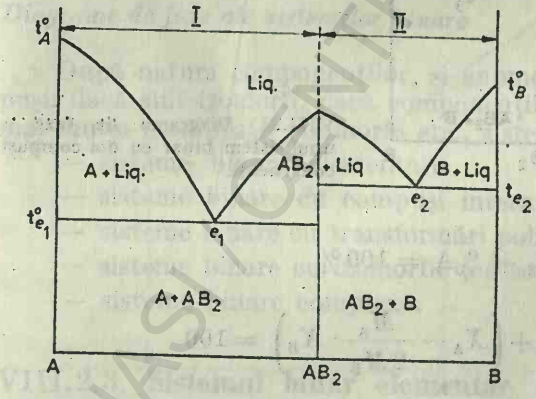
VIII.21. Diagrama de faze a sistemului: gehlenit — akermanit.

Compoziția fazelor este dată de intersecția izotermei de 1460°C cu curba lichidus și solidus (punctele *b* și *a*).

— Faza lichidă este formată din: 55 % akermanit
45 % gehlenit

— Faza solidă din: 25 % akermanit
75 % gehlenit

$$p = \frac{X_a - x'_a}{x_a - x'_a} \cdot 100 = \frac{40 - 25}{55 - 25} \cdot 100 = 50\,\%$$



VIII.22. Diagrama de faze a unui sistem binar cu un compus congruent.

Cantitatea procentuală de soluție solidă:

$$100 - 50 = 50\,\%$$

c) *Relații cantitative pentru sisteme solidificate.*

La sisteme cu un singur compus chimic (fig. VIII.22).

Dacă se notează cu: X_A și X_B conținutul procentual al componentului A și B în amestecul inițial;

— M_A și M_B greutatea moleculară a componentului A și B; cantitatea procentuală a fazelor solide este dată pentru parageneza I de relații care rezultă din următorul raționament:

AB_2: conține toată cantitatea de B, la care se adaugă partea echivalentă de A legată de B, adică la 2 moli B : 1 mol A

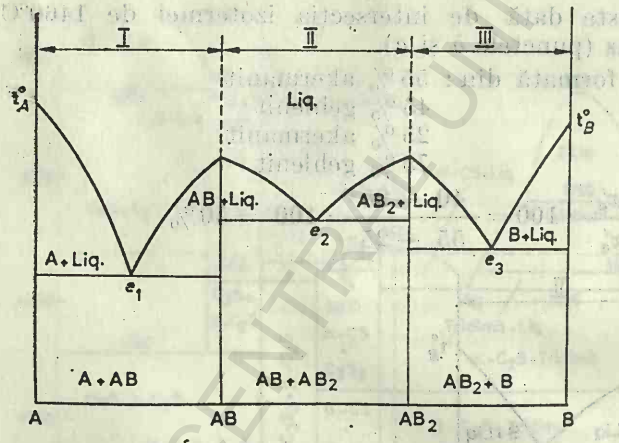
$$\% AB_2 = X_B + \frac{M_A}{2M_B} \cdot X_B = \frac{2M_B + M_A}{2M_B} \cdot X_B$$

$$\% A = X_A - \frac{M_A}{2M_B} \cdot X_B$$

iar pentru parageneza a II-a — de relațiile

$$\% AB_2 = X_A + \frac{2M_B}{M_A} \cdot X_A = \frac{M_A + 2M_B}{M_A} \cdot X_A$$

$$\% B = X_B - \frac{2M_B}{M_A} \cdot X_A$$



VIII.23. Diagrama de faze a unui sistem binar cu doi compuși congruenți.

Verificarea:

$$\% AB_2 + \%A = 100\%$$

$$\left(X_B + \frac{M_A}{2M_B} X_B\right) + \left(X_A - \frac{M_A}{2M_B} \cdot X_B\right) = 100$$

$$X_B + X_A = 100$$

La sisteme cu mai mulți compuși chimici (fig. VIII.23), toate relațiile cantitative se deduc după raționamentul aplicat și la sisteme cu un singur compus chimic

— pentru parageneza I :

$$\% AB = X_B + \frac{M_A}{M_B} \cdot X_B$$

$$\% A = X_A - \frac{M_A}{M_B} \cdot X_B$$

— pentru parageneza a III-a :

$$\% AB_2 = X_A + \frac{2M_B}{M_A} \cdot X_A$$

$$\% B = X_B - \frac{2M_B}{M_A} \cdot X_A$$

— pentru parageneza a II-a :

se formează un sistem de două ecuaţii cu 2 necunoscute (%AB, $\%AB_2$) ţinîndu-se cont că :

cantitatea totală de A sau B este egală cu cantitatea de A sau B din compusul AB plus cantitatea de A sau B din compusul AB_2.

$$X_A = \frac{M_A}{M_{AB}} \cdot \% AB + \frac{M_A}{M_{AB_2}} \cdot \% AB_2$$

$$X_B = \frac{M_B}{M_{AB}} \cdot \% AB + \frac{2M_B}{M_{AB_2}} \cdot \% AB_2$$

Diagrame de faze ale sistemelor binare

După natura componenţilor, şi anume : dacă formează sau nu compuşi, dacă sînt izomorfi, dacă componenţii sau compuşii posibili prezintă mai multe modificaţii polimorfe etc., sistemele binare se pot împărţi în :

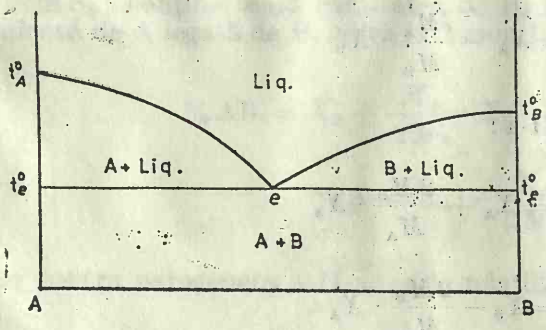
— sisteme binare elementare
— sisteme binare cu compuşi intermediari
— sisteme binare cu transformări polimorfe
— sisteme binare cu izomorfie (cu soluţii solide)
— sisteme binare complexe.

VIII.2.3. Sistemul binar elementar (sistemul binar cu eutectic)

În fig. VIII.24 este prezentată forma generală a diagramei de stare a unui sistem binar elementar A —B.

În sistemul dat compusul pur A se topeşte la temperatura t°_A iar compusul B la temperatura t°_B. Curba $t^\circ_A - e - t^\circ_B$ se numeşte „curba lichidus".

Sensul coborîtor al curbei din t°_A și t°_B înspre e (eutecticul binar al sistemului) este în concordanță cu legea lui Raoult van't Hoff care arată faptul că în cazul cînd în topitura unui component pur (de exemplu A) se dizolvă un al doilea component (de exemplu B) scade temperatura la care începe procesul de solidificare (cristalizare) la răcirea topiturii.



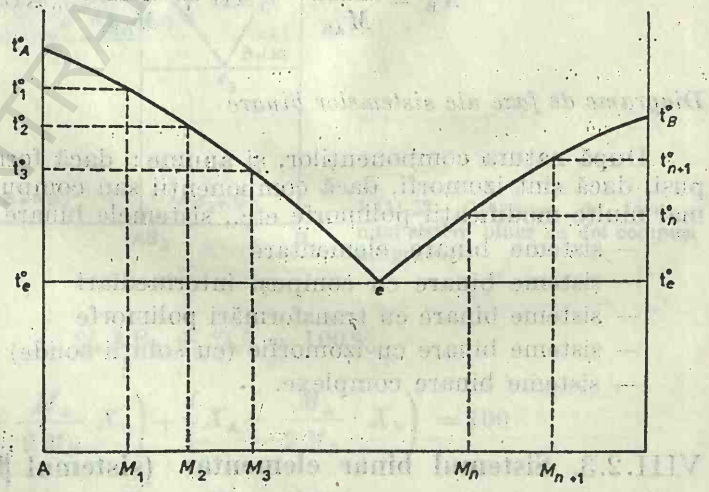
VIII.24. Diagrama de faze a unui sistem binar elementar.

După Roozeboom scăderea temperaturii poate fi calculată cu relația:

$$\Delta T = T_A - \frac{T_A \cdot Q_{top}}{Q_{top} - RT_A \ln c}$$

în care: T — temperatura de topire-solidificare a componentului pur A; Q_{top} — căldura de topire a componentului pur A; c — concentrația componentului A în sistem (topitură).

În sistemul A—B, topitura amestecului e (amestecul eutectic) are cea mai mică temperatură de solidificare: t°_e — „temperatura eutectică" a sistemului. La această temperatură toate amestecurile își încep procesul de topire într-un interval de temperatură (cu excepția amestecului eutectic), a cărui mărime depinde de compoziția amestecului.

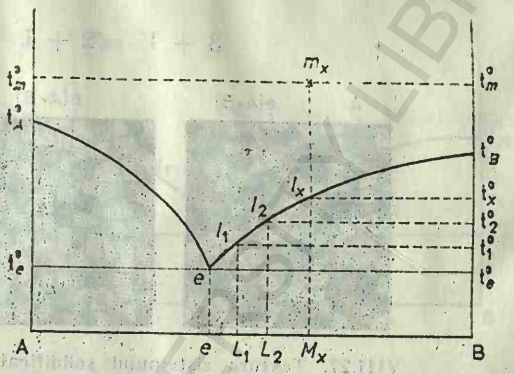


VIII.25. Determinarea intervalului de topire—solidificare a unui amestec binar.

Pentru un sistem binar concret, alura curbei lichidus rezultă din date experimentale ale unei analize termice statice sau dinamice, pentru stabilirea temperaturii de început și sfîrșit de solidificare respectiv de topire, a unui număr cît mai mare de amestecuri cu compoziții diferite. De exemplu, pentru sistemul A—B (fig. VIII.25) alura curbei lichidus

rezultă de la datele concrete ale intervalelor de solidificare (respectiv de topire) $t_1^\circ - t_e^\circ$, $t_2^\circ - t_e^\circ$, $t_3^\circ - t_e^\circ \ldots t_n^\circ - t_e^\circ$, $t_{n+1}^\circ - t_e^\circ$ ale amestecurilor cu compoziția $M_1, M_2, M_3 \ldots M_n, M_{n+1}$.

Procesul de solidificare a unei topituri dintr-un sistem binar elementar. Să considerăm un amestec de compoziție M_x care prin încălzire la temperatură t_m° a fost adus în stare de topitură (caracterizat prin punctul m_x în diagrama din fig. VIII.26.



VIII.26. Reprezentarea mecanismului de solidificare — topire într-un sistem binar elementar.

La răcirea topiturii, se observă că la o anumită temperatură t_x° (intersecția ordonatei punctului M_x cu curba lichidus l_x) începe procesul de cristalizare, cu separarea de cristale ale componentului B. Coborîndu-se temperatura, prin cristalizarea componentului B, topitura devine tot mai bogată în componentul A modificîndu-și compoziția după curba lichidus din l_x spre e. La temperatura t_2°, de exemplu, compoziția topiturii este L_2, la temperatura t_1° compoziția ei este L_1 etc.

La atingerea temperaturii t_e° (temperatura eutectică a sistemului) topitura are compoziția e și din ea începe să cristalizeze alături de B și componentul A. După legea fazelor ($F + V = C + 1$) la această temperatură, fiind prezente 3 faze (o fază lichidă e și două faze solide A + B) echilibrul sistemului este invariant. În punctul t_e°, temperatura rămîne staționară pînă la încheirea procesului de solidificare.

Solidificarea topiturii unui amestec binar cu un eutectic simplu are loc deci în două perioade și anume:

1. Perioada de cristalizare primară caracterizată prin separarea din topitură doar a unui singur fel de cristale, A sau B.

2. Perioada de cristalizare secundară sau „perioada de cristalizare eutectică" cînd din topitură cristalizează concomitent ambii componenți al sistemului: A + B.

Sub aspect cristalografic, constituentul de cristalizare primară apare la microscop sub forma unor cristale mai bine dezvoltate.

După solidificarea completă a unei topituri se pot distinge microscopic, după compoziția amestecului, trei cazuri diferite: probe cu cristale A mai bine dezvoltate, probe cu cristale B mai bine dezvoltate și proba cu compoziția eutectică la care mărimea reciprocă a cristalelor A și B depinde, în primul rînd, de cinetica proceselor de cristalizare a celor doi componenți (fig. VIII.27).

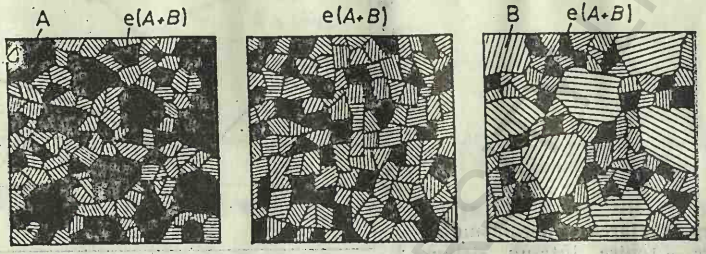
Procesul de topire al unui amestec dintr-un sistem binar elementar. Să considerăm un amestec binar bine omogenizat de compoziție M_x (fig. VIII.26). Încălzindu-se acest amestec, prima faza lichidă apare la

atingerea temperaturii eutectice a sistemului, t_e°. Compoziția acestei topituri este e, adică mai bogată în componentul A decît cea a amestecului de pornire.

La atingerea temperaturii t_e° echilibrul sistemului este invariant (cristale A + cristale B + topitura e).

$$F + C = C + 1$$

$$3 + V = 2 + 1 \qquad V = 0$$



VIII.27. Textura sistemului solidificat în funcție de compoziția lui globală.

ceea ce înseamnă că temperatura sistemului va rămîne constantă pînă la completa topire a componentului A.

După consumarea fazei solide A, temperatura crește din nou și topitura își modifică compoziția de la e la M, prin topirea în continuare a componentului B pînă ce întreaga masă este complet topită.

Așadar, topirea unui amestec binar începe la temperatura eutectică (t_e°) și se termină la o temperatură t_x°. La un amestec binar nu se poate vorbi de un punct de topire sau de solidificare ci de un interval de topire respectiv de solidificare. Există un singur amestec și anume cel „eutectic", la care începutul și sfîrșitul solidificării respectiv topirii se confundă și care astfel are un punct fix de solidificare respectiv topire — temperatura eutectică t_e° a sistemului.

Schematic, simplificat, perioadele de solidificare respectiv de topire ale unui amestec binar pot fi redate în felul următor:

Pentru amestecul M_x din sistemul binar A—B (fig. VIII.26):

Perioada I de solidificare (P_I): $t_x^\circ \rightarrow t_e^\circ$

$$\text{liq } (M_x \rightarrow e) \rightarrow \text{cristale B}$$

Perioada a II-a de solidificare (P_e): t_e°

$$\text{liq (e)} \rightarrow \text{cristale B} + \text{cristale A}$$

respectiv

Perioada I de topire (P_e): t_e°

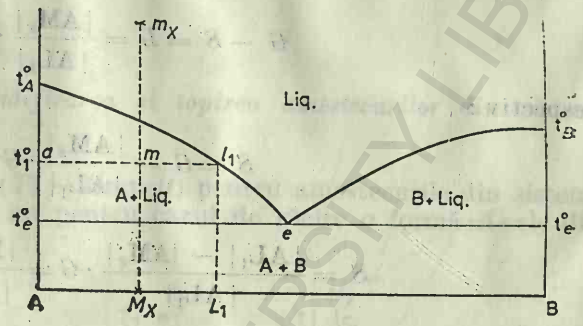
$$\text{cristale A} + \text{cristale B} \rightarrow \text{liq (e)}$$

Perioada a II-a de topire (P_{II}): $t_e^\circ \rightarrow t_x^\circ$

$$\text{cristale B} \rightarrow \text{liq } (e \rightarrow M_x)$$

Diagramele de faze permit atît determinarea compoziției cît și a raportului cantitativ al fazelor care stau în echilibru la o anumită temperatură.

Pornindu-se de la un amestec cu compoziția M_x (fig. VIII.28) sistemul se compune la o temperatură oarecare t_1°, după stabilirea echilibrului, din



VIII.28. Relații cantitative în diagrama de faze a unui sistem binar elementar.

cristale A și o topitură. Acest lucru rezultă din poziția punctului de intersecție m (în zona A + liq) a izotermei t_1° cu ordonata amestecului M_x.

Compoziția topiturii este dată de proiecția, pe abscisa diagramei, a punctului de intersecție a izotermei t_1° cu curba lichidus l_1, în cazul nostru de punctul L_1. La temperatura t_1 sistemul este format deci din cristale A și o topitură cu compoziția L_1.

În ceea ce privește raportul cantitativ în care se găsesc aceste faze, el este dat de „regula pîrghiei" sau „regula segmentelor inverse" care se aplică pe segmentul al_1 arătînd că:

$$\frac{\text{cantitatea de cristale A}}{\text{cantitatea de topitură cu compoziția } L_1} = \frac{|ml_1|}{|am|}$$

Valabilitatea acestei relații poate fi demonstrată cu ajutorul unui bilanț de materiale.

Să presupunem că s-a pornit de la o cantitate de G grame amestec cu compoziția M_x. Să presupunem de asemenea că la temperatura t_1 sistemul este format din S grame cristale A și L grame topitură cu compoziția L_1.

Din aceste date rezultă că în sistem există în total:

$\frac{|AM_x|}{100} \cdot G$ grame din componentul B care la temperatura t_1° se află în întregime în topitura cu compoziția L_1.

Cantitatea de B aflată în sistem o putem exprima deci și funcție de topitură, fiind egală cu:

$$\frac{|AL_1|}{100} \cdot L \text{ sau ținîndu-se cont că: } L = G - S$$

$$\frac{|AL_1|}{100} \cdot (G - S)$$

Deoarece cantitatea de B din topitură este egală cu cantitatea totală de B din sistem, putem scrie :

$$\frac{|AM_x|}{100} \cdot G = \frac{|AL_1|}{100}(G - S)$$

de unde :

$$G - S = L = \frac{|AM_x|}{|AL_1|} \cdot G$$

respectiv :

$$S = G - \frac{|AM_x|}{|AL_1|} \cdot G$$

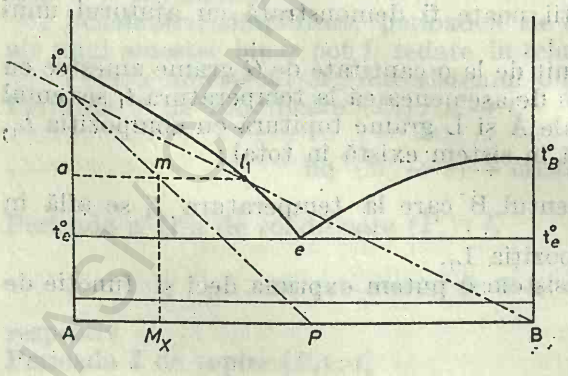
$$S = \frac{|AL_1| - |AM_x|}{|AL_1|} \cdot G = \frac{|M_xL_1|}{|AL_1|} \cdot G$$

$$\frac{S}{L} = \frac{\frac{|M_xL_1|}{|AL_1|} \cdot G}{\frac{|AM_x|}{|AL_1|} \cdot G} = \frac{|M_xL_1|}{|AM_x|}$$

deci :

$$\frac{S}{L} = \frac{|ml_1|}{|am|}$$

Pentru a se evita măsurarea segmentelor ml_1 și am, respectiv pentru obținerea unui raport al fazelor direct în procente, segmentele ml_1 și am se transpun pe abscisa AB a diagramei, care este împărțită în 100 de părți.



VIII.29. Relații cantitative în diagrama de faze a unui sistem binar elementar.

Transpunerea se realizează prin unirea extremităților segmentelor AB și al_1, prelungindu-se dreptele aA respectiv Bl_1 pînă ce acestea se intersectează într-un punct 0. Din acest punct se duce apoi o dreaptă prin punctul m pînă la intersecția ei cu abscisa AB într-un punct P (fig. VIII.29).

BCU IAȘI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Deoarece

$$\frac{|am|}{|ml_1|} = \frac{|AP|}{|PB|}$$

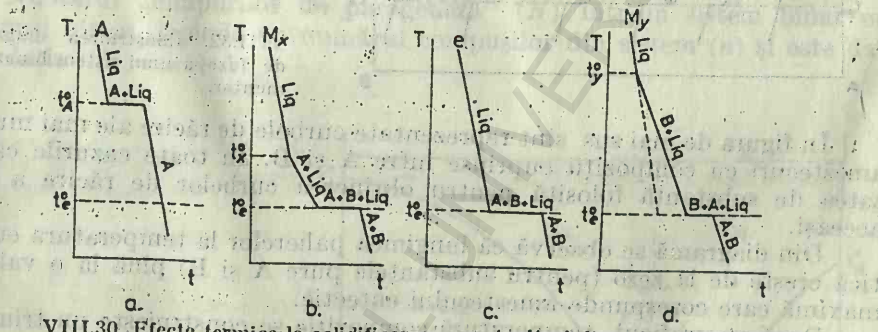
rezultă:

AP % fază lichidă

PB % fază solidă

Efecte termice la solidificarea și topirea amestecurilor din sisteme binare elementare.

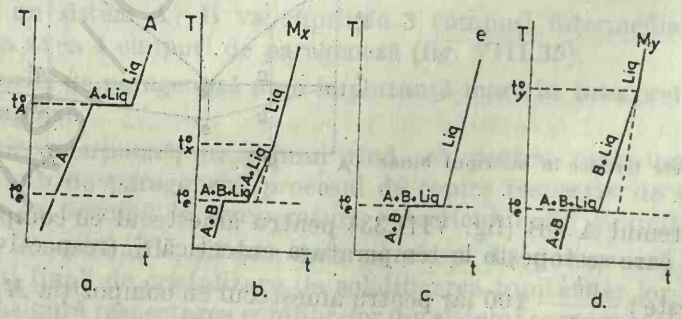
Curbele temperatură (T) — timp (t) pentru amestecurile din sisteme binare cu eutectic simplu au pentru cazul de răcire o formă ca cele din fig. VIII.30.



VIII.30. Efecte termice la solidificarea unor topituri dintr-un sistem binar elementar.

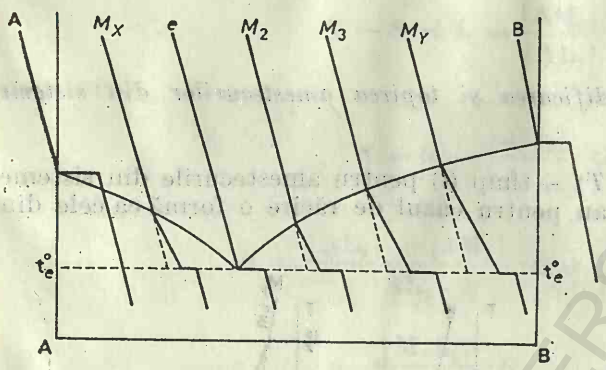
În figură este dată variația temperaturii — timp la răcirea unor topituri dintr-un sistem binar cu eutectic, pentru: *a*-componentul pur A; *b* — pentru un amestec M cu compoziția cuprinsă între A și compoziția eutecticului; *c* — pentru amestecul eutectic; *d* — pentru un amestec M mai bogat în componentul B decît amestecul eutectic ($t^\circ_A < t^\circ_B$).

Alura curbelor temperatură-timp pentru procesul de încălzire în același sistem are forma inversă (fig. VIII.31).



VIII.31. Efecte termice la topirea unor amestecuri dintr-un sistem binar elementar.

Pentru construirea diagramei de faze a sistemului A—B, se așează curbele temperatură-timp într-un sistem de axe rectangulare (avînd pe ordonată temperatura, iar pe abscisă compoziția) astfel încît abscisa punctului care corespunde primei schimbări a vitezei de scădere respectiv de creștere a temperaturii să exprime compoziția pentru care a fost trasată curba respectivă și se unesc apoi punctele care indică coexistența acelorași faze (fig. VIII.32).

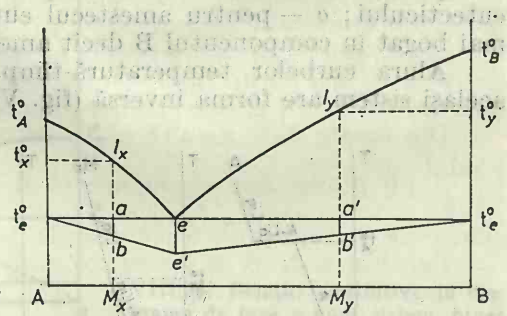


VIII.32. Construirea diagramei de faze a unui sistem binar elementar.

În figura de mai sus sînt reprezentate curbele de răcire ale mai multor amestecuri cu compoziții cuprinse între A și B. În toate cazurile cantitatea de substanță folosită pentru obținerea curbelor de răcire a fost aceeași.

Din diagramă se observă că lungimea palierelor la temperatura eutectică crește de la zero (pentru substanțele pure A și B) pînă la o valoare maximă care corespunde amestecului eutectic.

Dacă pe graficul temperatură-compoziție se construiește un triunghi pentru care baza coincide cu axa absciselor (axa compozițiilor) și care are ca înălțime un segment care pornește din *e* avînd lungimea palierului amestecului eutectic sau o mărime proporțională cu aceasta, se obține un triunghi cu ajutorul căruia se poate determina pentru orice amestec cota-parte care se topește sau se solidifică la temperatura eutectică a sistemului.



VIII.33. Efecte termice în sistemul binar elementar.

În sistemul A—B (fig. VIII.33) pentru amestecul cu compoziția M_x, cota-parte care se topește la temperatura eutectică t°_e (respectiv se solidifică la t°_e) este : $\frac{|ab|}{|ee'|} \cdot 100$ iar pentru amestecul cu compoziția M_y : $\frac{|a'b'|}{|ee'|} \times$ $\times 100$.

VIII.2.4. Sisteme binare cu compuși chimici

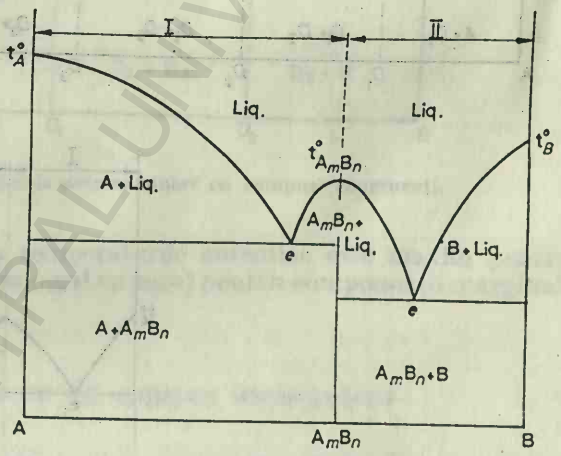
Se pot deosebi în cadrul acestor sisteme :
— sisteme cu compuși congruenți
— sisteme cu compuși incongruenți
— sisteme complexe cu compuși congruenți și incongruenți

VIII.2.4.1. Sistemul binar cu un compus congruent

Diagrama de faze a unui sistem cu un compus care se topește congruent poate arăta ca cea din fig. VIII.34.

După cum se observă, diagrama poate fi împărțită în două „subsisteme" elementare : $A-A_mB_n$ și A_mB_n-B, numite „cîmpuri de parageneză" ale sistemului binar A—B.

Numărul „cîmpurilor de parageneză" (N) într-un sistem binar cu compuși binari depinde de numărul compușilor din sistem (n) și este dat de relația : $N = n + 1$.



VIII.34. Diagrama de faze a unui sistem binar cu un compus congruent.

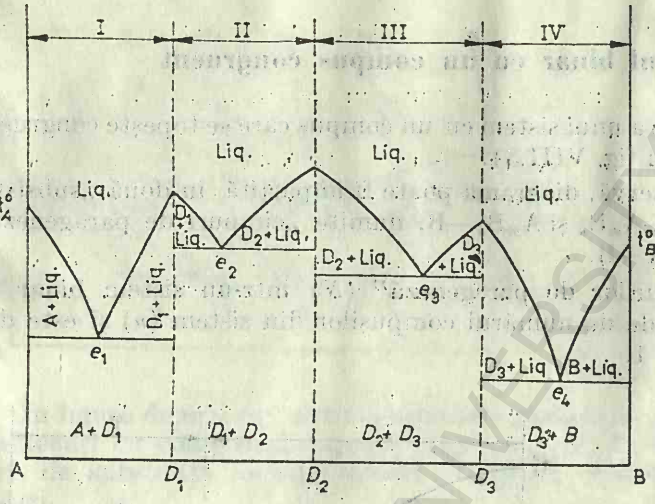
Dacă un sistem A—B va cuprinde 3 compuși intermediari D_1, D_2, D_3 — el va avea 4 cîmpuri de parageneză (fig. VIII.35).

Cîmpurile de parageneză au o importanță mare în interpretarea sistemelor complexe.

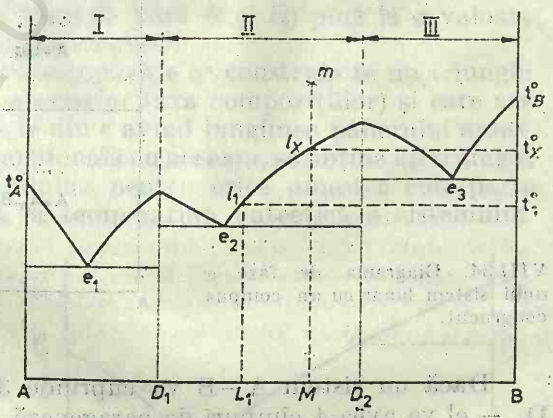
Trebuie menționat, în primul rînd, că pentru toate amestecurile dintr-un cîmp de parageneză procesul de topire respectiv de solidificare începe sau se termină la temperatura eutecticului din cîmpul respectiv.

Toate amestecurile situate într-un cîmp de parageneză au drept constituenți finali de cristalizare (la solidificarea topiturilor lor la o răcire lentă care asigură respectarea echilibrelor din sistem) componenții marginali ai cîmpului din care fac parte numiții „constituenți de parageneză".

Astfel, pornindu-se în sistemul A—B (fig. VIII.36), de la o topitură cu compoziția M și răcind această topitură, procesul solidificării va începe la intersecția ordonatei M cu curba lichidus, deci la temperatura t°_x. Cristalele care vor cristaliza primar vor fi cele ale compusului D_2. Cum aceste cristale sînt mai bogate în B decît topitura, prin depunerea lor, topitura devine tot mai săracă în B, schimbîndu-și compoziția după curba lichidus



VIII.35. Diagrama de faze a unui sistem binar cu trei compuși congruenți.

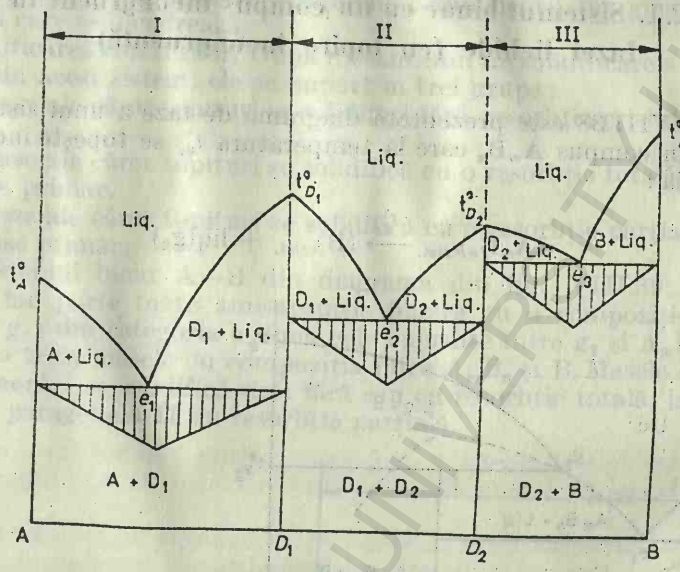


VIII.36. Reprezentarea mecanismului de solidificare și topire într-un sistem binar cu compuși congruenți.

înspre e_2. La o temperatură oarecare t°_1, de exemplu, sistemul va fi format din cristale D_2 și o topitură L_1. Depunerea primară a cristalelor D_2 se încheie în momentul în care topitura atinge compoziția eutectică, deci la atingerea temperaturii $t^\circ_{e_2}$, cînd devin stabile și cristalele D_1. La această temperatură echilibrul sistemului este invariant (coexistă într-un sistem binar 3 faze : cristalele $D_1 + D_2$ și topitura eutectică) temperatura rămîne deci constantă pînă la consumarea unei faze care este topitura eutectică. Procesul de solidificare se încheie deci la temperatura $t^\circ_{e_2}$, sistemul fiind format după o solidificare completă numai din cristale D_1 și D_2 în conformitate cu regula paragenezei.

Efectele termice în sistemul binar cu mai mulți compuși congruenți

Considerațiile privind efectele termice în cazul sistemului binar simplu se aplică aici pentru fiecare cîmp de parageneză în parte. Exemplul din fig. VIII.37 se referă la un sistem binar cu doi compuși congruenți D_1 și D_2.



VIII.37. Efecte termice la sisteme binare cu compuși congruenți.

Și aici efectul termic la temperaturile eutectice este maxim pentru amestecurile eutectice și minim (egal cu zero) pentru componenții marginali ai paragenezelor.

VIII.2.4.2. Sistemul binar cu un compus incongruent

Sisteme binare cu compuși incongruenți sînt sisteme în care apare un compus de forma A_mB_n stabil numai sub o anumită temperatură, numită „punct de incongruență" (t°_g).

După schemele de descompunere:

1.

$$(A_mB_n)_{cryst.} \xrightarrow{t^\circ_g} (A)_{cryst.} + \text{liq } g$$

$$(A_mB_n)_{cryst.} \xrightarrow{t^\circ_g} (B)_{cryst.} + \text{liq } g$$

2.

$$(A_mB_n)_{cryst.} \xrightarrow{t^\circ_g} m(A)_{cryst.} + n(B)_{cryst.}$$

sistemele binare cu compuși incongruenți se împart în :

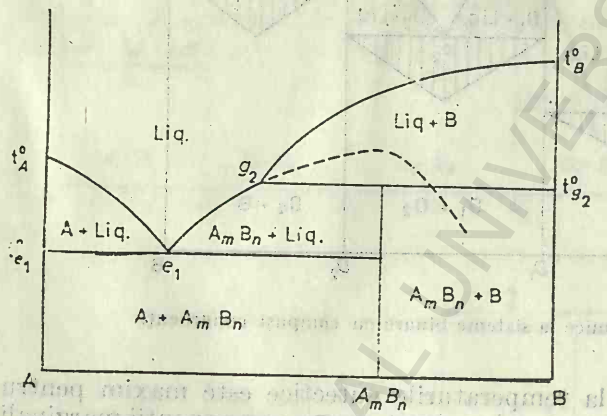
a) Sisteme binare cu compuși incongruenți în fază lichidă (sau cu compuși care se topesc incongruent).

b) Sisteme binare cu compuși incongruenți în fază solidă.

VIII.2.4.2.1. Sistemul binar cu un compus incongruent în prezența fazei lichide (cu topire incongruentă)

În fig. VIII.38 este prezentată diagrama de faze a unui sistem binar A—B cu un compus A_mB_n care la temperatura $t^\circ_{g_2}$ se topește incongruent după relația :

$$(A_mB_n)_{cryst.} \xrightarrow{t^\circ_{g_2}} (B)_{cryst.} + liq(g_2)$$



VIII.38. Diagrama de faze a unui sistem binar cu un compus care se topește incongruent.

În diagrama de faze a unui astfel de sistem curba lichidus, de-a lungul căreia se depun primar cristalele B, se întretaie cu curba corespunzătoare cristalelor A_mB_n. Un maxim care corespunde temperaturii de topire al A_mB_n nu se pune aici în evidență ca la compușii congruenți, deoarece el este acoperit de curba de cristalizare a cristalelor B. Se vorbește despre un maxim acoperit respectiv despre o curbă întreruptă. În locul unui maxim apare pe curba lichidus un punct de inflexiune g_2. El are un caracter invariant deoarece corespunde unui echilibru între trei faze (cristale A_mB_n, cristale B și topitura g_2). Temperatura $t^\circ_{g_2}$ dată de punctul g_2 se numește „temperatura de trecere" sau „temperatura peritectică" iar punctul g_2 „punct de trecere" sau „peritectic".

Mecanismul solidificării și topirii în sistemul cu un compus incongruent în prezența fazei lichide

Existența unui compus A_mB_n în sistemul binar A—B face ca diagrama să fie împărțită în două cîmpuri de parageneză : cîmpul de parageneză I : A — A_mB_n și cîmpul de parageneză II : A_mB_n — B.

Reguli de parageneză :

— Masele din cîmpul de parageneză I încep procesul de topire respectiv sfîrșesc procesul de solidificare la temperatura $t^\circ_{e_1}$.

— Masele din cîmpul de parageneză II încep procesul de topire respectiv sfîrșesc procesul solidificării la temperatura $t^\circ_{g_2}$.

— Plecîndu-se de la topiturile lor, după procesul de solidificare, masele au drept constituenți cristalini, componenții marginali ai paragenezei în care se încadrează.

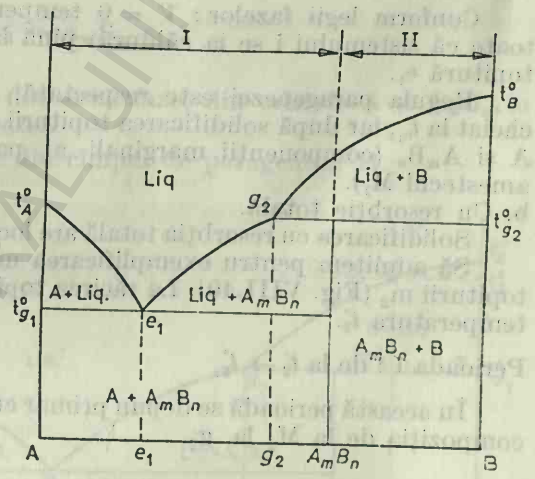
Solidificarea topiturilor. După mecanismul de solidificare a topiturilor maselor din acest sistem, ele se împart în trei grupe :

1) Mase ale căror topituri se solidifică fără resorbția cristalelor depuse primar.

2) Mase ale căror topituri se solidifică cu o resorbție totală a cristalelor depuse primar.

3) Mase ale căror topituri se solidifică cu o resorbție parțială a cristalelor depuse primar.

În sistemul binar A—B din diagrama din fig. VIII.39, din prima categorie fac parte toate amestecurile binare cu o compoziție cuprinsă între A și g_2; din categoria a doua cele cuprinse între g_2 și A_mB_n; iar din categoria a treia masele cu compoziția între A_mB_n și B. Masele din cîmpul de parageneză I se solidifică deci fără sau cu resorbție totală, iar cele din cîmpul de parageneză II cu resorbție parțială.



VIII.39. Paragenezele unui sistem binar cu un compus care se topește incongruent.

Solidificarea topiturilor maselor din cîmpul de parageneză I.

a. Fără resorbție.

Solidificarea topiturii m_1 (fig. VIII.40) are loc ca și cea pentru o topitură dintr-un sistem binar elementar.

Procesul decurge în două perioade :

Perioada 1 : de la $t^\circ_1 \rightarrow t^\circ_{e_1}$

În această perioadă se depun primar cristale A, iar topitura își modifică compoziția de la M_1 la cea corespunzătoare eutecticului e_1.

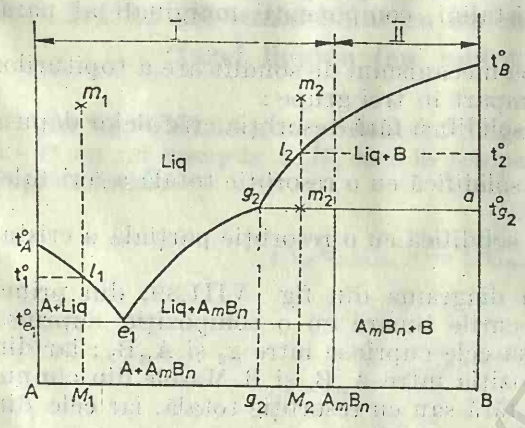
$$liq(M_1 \rightarrow e_1) \rightarrow A$$

Perioada a 2-a : la $t^\circ_{e_1}$

La atingerea temperaturii $t^\circ_{e_1}$ devin stabile și cristale ale compusului A_mB_n care încep să se depună concomitent cu cristalele compusului A.

$$\text{liq } e_1 \rightarrow A + A_mB_n$$

Coexistă trei faze: cristale A + cristale A_mB_n + topitura e_1.



VIII.40. Reprezentarea mecanismului de solidificare-topire într-un sistem binar cu un compus care se topește incongruent.

Conform legii fazelor: $V = 0$ temperatura rămîne neschimbată (cu toate că sistemului i se ia căldură) pînă la dispariția unei faze, care este topitură e_1.

Regula paragenezei este respectată. Procesul de solidificare s-a încheiat la $t^\circ_{e_1}$, iar după solidificarea topiturii sistemul este format din cristale A și A_mB_n (componenții marginali ai paragenezei în care se încadrează amestecul M_1).

b. Cu resorbție totală.

Solidificarea cu resorbția totală are loc în patru perioade.

Să admitem pentru exemplificarea unui astfel de proces solidificarea topiturii m_2 (Fig. VIII.40). La răcirea topiturii m_2 solidificarea ei începe la temperatura t°_2.

Perioada 1: de la $t^\circ_2 \rightarrow t^\circ_{g_2}$

În această perioadă se depun primar cristale B, iar topitura își modifică compoziția de la M_2 la g_2.

$$\text{liq}(M_2 \rightarrow g_2) \rightarrow B$$

Perioada a 2-a: la $t^\circ_{g_2}$

La atingerea temperaturii $t^\circ_{g_2}$ începe cristalizarea compusului A_mB_n care are loc cu resorbția cristalelor B depuse primar.

$$B + \text{liq } g_2 \xrightarrow{t^\circ_{g_2}} A_mB_n$$

Deoarece coexistă trei faze (cristale B + A_mB_n și topitura g_2) echilibrul sistemului este la această temperatură invariant pînă la consumarea unei faze. Faza care dispare, și aceasta prin resorbția ei totală, este faza cri-

stalină B. Resorbția totală a fazei B este motivată. Studiindu-se diagrama de stare se poate vedea că pornindu-se de la o topitură cu compoziția M_2 sub temperatura $t^\circ_{g_2}$, nu pot coexista cristale B — resorbția, la $t^\circ_{g_2}$, este deci pentru toate amestecurile cu compozițiile cuprinse între g_2 și A_mB_n la o răcire lentă întotdeauna totală.

Perioada a 3-a: de la $t^\circ_{g_2} \rightarrow t^\circ_c$

Odată cu resorbția totală a cristalelor B depuse primar, echilibrul sistemului devine din nou monovariant.

Perioada a 3-a se caracterizează prin depunerea cristalelor A_mB_n care fiind bogate în B fac ca topitura să devină tot mai bogată în componentul A, modificîndu-și compoziția de la g_2 la compoziția corespunzătoare eutecticului e_1.

$$\text{liq}\ (g_2 \rightarrow e_1) \rightarrow A_mB_n$$

Perioada a 4-a: la $t^\circ_{e_1}$

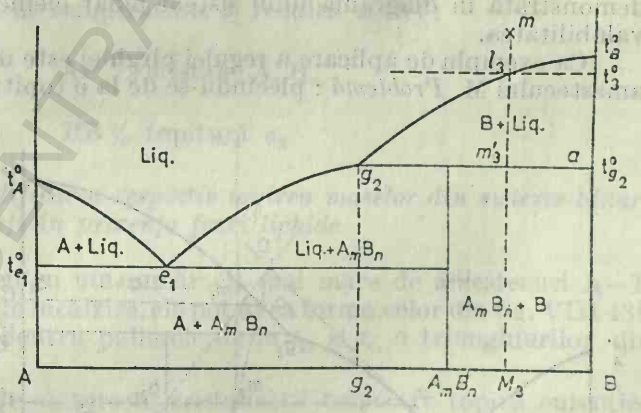
Odată atinsă temperatura $t^\circ_{e_1}$ se depun alături de A_mB_n și cristale A.

Echilibrul sistemului este din nou invariant ($V = 0$) — temperatura rămîne constantă pînă la o consumare totală a topiturii, adică pînă la încheierea procesului de solidificare

$$\text{liq}\ e_1 \rightarrow A_mB_n + A$$

Final sistemul este format din două faze, din cristale A și A_mB_n, în conformitate cu regula paragenezei.

Solidificarea topiturilor maselor din cîmpul de paragineză II.



VIII.41. Reprezentarea mecanismului de solidificare-topire într-un sistem binar cu un compus care se topește incongruent.

Așa cum s-a arătat, solidificarea maselor din acest cîmp are loc cu resorbția parțială a cristalelor depuse primar și decurge în două perioade. Ca exemplu este dat procesul de solidificare a topiturii m_3 (fig. VIII.41).

Solidificarea topiturii cu compoziția M_3 începe odată cu atingerea temperaturii t°_3 (izoterma care trece prin punctul l_3 — intersecția ordonatei punctului M_3 cu curba lichidus).

Perioada 1 : de la $t_3^\circ \rightarrow t_{g_2}^\circ$

În această perioadă se depun cristale B iar topitura își modifică compoziția după curba lichidus de la l_3 la g_2 devenind tot mai bogată în componentul A.

$$\text{Liq } (l_3 - g_2) \rightarrow B$$

Perioada a 2-a : la $t_{g_2}^\circ$

La atingerea temperaturii $t_{g_2}^\circ$ echilibrul sistemului devine invariant deoarece încep să se formeze cristale A_mB_n și astfel coexistă 3 faze într-un sistem binar. La această temperatură are loc reacția :

$$B + \text{liq } g_2 \xrightarrow{t_{g_2}^\circ} A_mB_n$$

deci o resorbție a cristalelor B depuse primar. Faza care se consumă mai repede este topitura g_2 deoarece în acest caz cristalele B sînt în exces față de topitura g_2 (raportul lor cantitativ la atingerea temperaturii $t_{g_2}^\circ$ este cristale B : topitura $g_2 = |m_3'g_2| : |m_3'a|$).

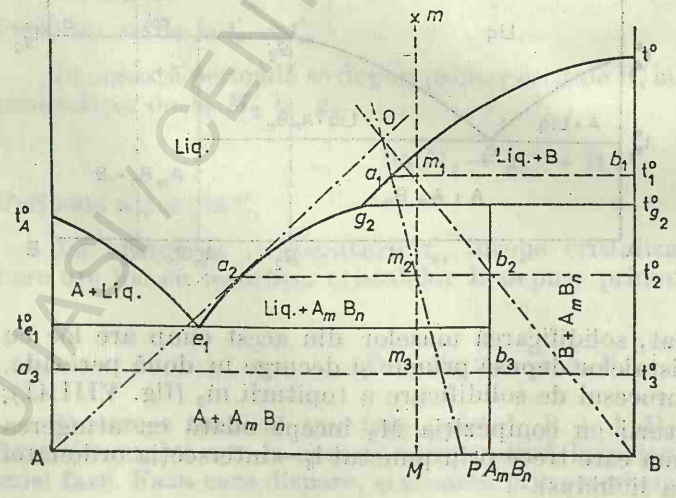
Dealtfel, studiindu-se diagrama de stare se poate constata că, pornindu-se de la topitură din cîmpul de parageneză II, ea poate coexista doar peste temperatura $t_{g_2}^\circ$. Sub temperatura $t_{g_2}^\circ$ se află în echilibru cristale A_mB_n și B.

Și în acest caz a fost respectată regula paragenezei. Procesul de solidificare s-a încheiat la temperatura $t_{g_2}^\circ$ și sistemul este format final din cristale A_mB_n și B — componenții marginali ai paragenezei.

Relații cantitative în sisteme binare cu compuși chimici incongruenți în prezența fazei lichide

Trebuie arătat de la început că regula pîrghiei (a segmentelor inverse) demonstrată în diagrama unui sistem binar elementar își găsește și aici valabilitatea.

Ca exemplu de aplicare a regulei pîrghiei este dat în fig. VIII.42, cazul amestecului M. *Problemă* : plecîndu-se de la o topitură m și răcind-o astfel



VIII.42. Relații cantitative într-un sistem binar cu un compus care se topește incongruent.

încît sistemul să fie în orice moment în echilibru să se determine fazele care stau în echilibru la temperaturile t_1°, t_2° și t_3° precum și raportul cantitativ în care coexistă la aceste temperaturi.

Se construiesc în primul rînd izotermele t_1°, t_2° și t_3°, care prin intersecția lor cu ordonata amestecului M dau punctele: m_1, m_2 și m_3.

— La temperatura t_1° coexistă deci: cristale B și o topitură cu compoziția dată de punctul a_1.

Raportul lor cantitativ este:

$$\frac{\text{cristale B}}{\text{topitură } a_1} = \frac{|a_1\, m_1|}{|m_1\, b_1|}$$

— La temperatura t_2° coexistă: cristale A_mB_n și o topitură cu compoziția dată de punctul a_2.

Raportul lor cantitativ este:

$$\frac{\text{cristale } A_mB_n}{\text{topitura } a_2} = \frac{|a_2\, m_2|}{|m_2\, b_2|}$$

— La temperatura t_3° coexistă: cristale A și cristale A_mB_n. Raportul lor cantitativ este:

$$\frac{\text{cristale A}}{\text{cristale } A_mB_n} = \frac{|m_3\, b_3|}{|a_3\, m_3|}$$

Și aici pentru exprimarea compoziției de faze în procente, se face o construcție geometrică suplimentară respectîndu-se regula enunțată la sistemul binar elementar

Pentru echilibrul la temperatura t_2° rezultă astfel:

$$AP\ \%\ \text{cristale } A_mB_n$$

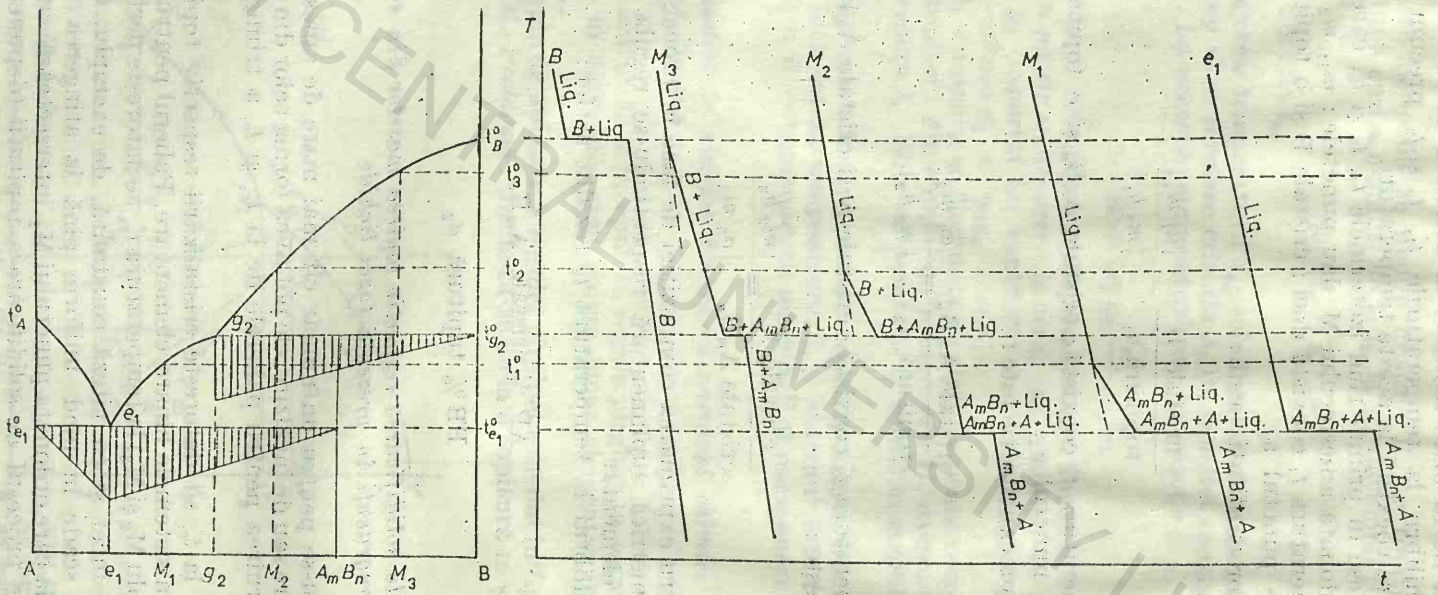
$$PB\%\ \text{topitură } a_2$$

Efectele termice la solidificarea respectiv topirea maselor din sisteme binare cu compuși incongruenți în prezența fazei lichide

Construindu-se pentru un număr cît mai mare de amestecuri A—B curba lor de răcire sau de încălzire, ele pot avea forma celor din fig. VIII 43b și permit construirea pentru palierele de la t_{g_2} și t_{e_1} a triunghiurilor din fig. VII.43a.

Palierul de la $t_{e_1}^\circ$ se datorește cristalizării respectiv topirii eutectice a maselor ca și în sistemele binare elementare. Palierul pentru unele amestecuri (de exemplu M_2 și M_3) la temperatura $t_{g_2}^\circ$ se datorește peritecticului g_2.

Răcindu-se încet și cu viteză constantă, de exemplu, topitura M_2, temperatura ei scade în mod uniform pînă la atingerea temperaturii t_2°, temperatura la care ordonata punctului M_2 intersectează curba lichidus și la care începe procesul de solidificare a topiturii (depunerea de cristale B). Deoarece procesul cristalizării este un proces exoterm, sistemul



VIII.43. Efecte termice într-un sistem binar cu un compus care se topește incongruent.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(cu toate că spre exterior pierde în unitatea de timp aceeași cantitate de căldură) va prezenta o scădere mai lentă a temperaturii în intervalul de temperatură: $t_2^\circ - t_{g_2}^\circ$.

Odată atinsă temperatura peritectică $t_{g_2}^\circ$ încep să se depună cristale A_mB_n. Sistemul fiind format din 3 faze (cristale B, cristale A_mB_n, topitura g_2) echilibrul lui este invariant — temperatura sistemului, cu toate că i se ia căldură, rămîne constantă pînă la dispariția unei faze care este în acest caz faza cristalină B care se resoarbe complet — resorbția care duce la formarea palierului la temperatura: $t_{g_2}^\circ$.

În momentul dispariției fazei cristaline B, echilibrul sistemului devine din nou monovariant și temperatura lui scade din nou uniform pînă la atingerea temperaturii eutectice $t_{e_1}^\circ$. În această perioadă se depun numai cristale A_mB_n.

Cu atingerea temperaturii $t_{e_1}^\circ$ echilibrul sistemului este din nou invariant pînă la solidificarea lui completă după care temperatura scade din nou.

Echilibre întrerupte (tratamente termice) în sisteme binare cu compuși incongruenți în prezența fazei lichide.

Procesul de resorbție care apare la solidificarea unor topituri în aceste sisteme se realizează cu o anumită viteză. Cu cît viscozitatea topiturii g_2 este mai mare, procesul decurge mai lent astfel încît există posibilitatea eliminării complete a resorbției în cazul unui tratament termic de răcire suficient de rapidă.

Pentru aceste răciri, cu viteze mai mari, deosebim două cazuri distincte:

1. Cazul solidificării fără resorbție la care topitura peritectică se solidifică formînd o fază sticloasă.

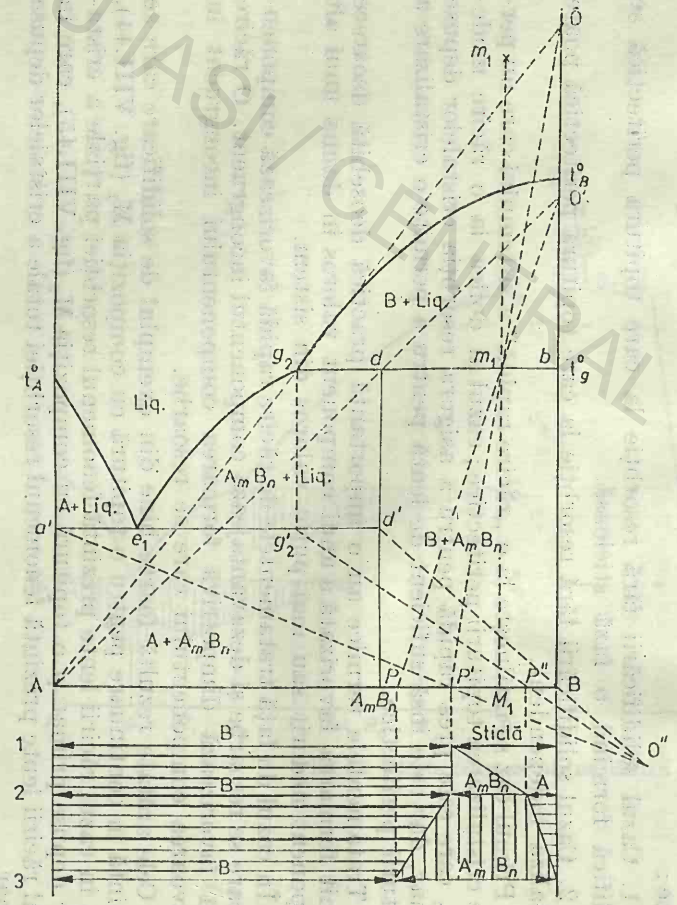
2. Cazul solidificării fără resorbție la care topitura peritectică poate cristaliza independent.

Primul caz se întîlnește la o „răcire rapidă" a sistemului care nu permite cristalizarea topiturii peritectice; cazul al doilea la o răcire moderată, care este prea rapidă pentru a asigura resorbția cristalelor depuse primar, dar este însă suficient de lentă pentru a permite o cristalizare a topiturii peritectice.

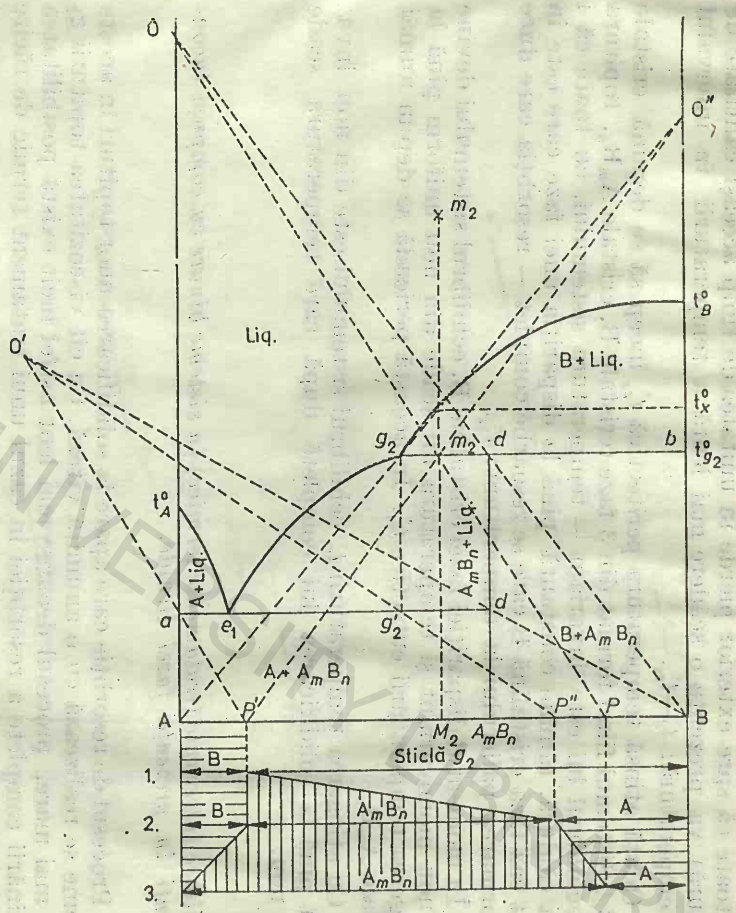
Tratamentele termice au o importanță practică deosebită deoarece permit formarea favorizată a unui component valoros în dauna unui alt component nedorit sau mai puțin valoros din sistem.

În cazul de față tratamentele de răcire rapidă favorizează componentul care se resoarbe și dezavantajează componentul incongruent. O răcire lentă favorizează dimpotrivă formarea componentului incongruent în defavoarea componentului care se resoarbe.

Cele arătate rezultă foarte bine din exemplul de solidificare care se prezintă în continuare pentru o topitură cu compoziția M_1 (fig. VIII.44), care în cazul răcirii lente prezintă fenomenul resorbției parțiale a cristalelor depuse primar și o topitură cu compoziția M_2 (fig. VIII.45), care în cazul răcirii lente prezintă fenomenul resorbției totale a cristalelor depuse primar.



VIII.44. Tratamente termice la solidificare într-un sistem binar cu un compus care se topește incongruent : 1) răcire rapidă, topitura g_2 se transformă în sticlă ; 2) răcire moderată, topitura g_2 cristalizează independent ; 3) răcire lentă, cristalizare cu respectarea echilibrelor.



VIII.45. Tratamente termice la solidificare într-un sistem binar cu un compus care se topește incongruent : 1) răcire rapidă, topitura g_2 se transformă în sticlă ; 2) răcire moderată, topitura g_2 cristalizează independent ; 3) răcire lentă. cristalizare cu respectarea echilibrelor.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

a. În cazul răcirii rapide, pornindu-se de la topitura cu compoziția M_1, după solidificare, sistemul este format din cristale B și o sticlă cu compoziția dată de punctul g_2. Procesul solidificării are loc în acest caz în felul următor: răcindu-se topitura se depun, odată cu începerea solidificării, cristale B. Depunerea lor îmbogățește topitura tot mai mult în componentul A pînă ce se atinge compoziția peritecticului g_2 care — în cazul răcirii rapide — se solidifică sub forma unei sticle.

Schematic procesul poate fi redat în felul următor:

$$\text{liq } M_1 \xrightarrow{t^\circ_x - t_{g_2}} \text{cristale B} + \text{liq } g_2 \downarrow \text{sticlă } g_2$$

$$\text{Final: cristale B} + \text{sticlă } g_2$$

Deoarece la atingerea temperaturii $t^\circ_{g_2}$ raportul cantitativ dintre topitură și cristalele B este $|m_1b| : |g_2m_1|$, rezultă același raport și pentru faza sticloasă și cristalele B după solidificarea completă.

Făcîndu-se construcțiile necesare pentru o exprimare cantitativă procentuală rezultă $|AP'|$% cristale B și $|P'B|$% fază sticloasă cu compoziția g_2.

b. În cazul răcirii moderate, topitura cristalizează independent odată cu atingerea compoziției corespunzătoare peritecticului g_2. Aceasta înseamnă că sistemul va fi format după solidificarea completă din 3 faze cristaline: din cristale B, care s-au depus pînă ce topitura a atins temperatura $t^\circ_{g_2}$ și din cristale A și A_mB_n care se formează prin cristalizarea topiturii peritectice.

Schematic procesul poate fi redat în felul următor:

$$\text{liq } M_1 \xrightarrow{t^\circ_x - t^\circ_{g_2}} \text{cristale B} + \text{liq } g_2 \downarrow t^\circ_{g_2} - t^\circ_{c_1} \text{cristale A} + \text{cristale } A_mB_n$$

$$\text{Final: cristale B} + \text{A} + A_mB_n$$

Determinarea raportului cantitativ dintre aceste trei feluri de cristale se face în două etape.

În primul rînd se determină raportul dintre cristalele B și topitura g_2, la atingerea temperaturii $t^\circ_{g_2}$.

Exprimînd cantitățile procentual avem, ca și la răcirea rapidă, $|AP'|$% cristale B și $|P'B|$% topitură g_2.

Ținîndu-se cont că din această topitură se formează cristalele A și A_mB_n, segmentul P'B va trebui să fie împărțit în mod corespunzător. Din diagramă se vede că pornindu-se de la o topitură cu compoziția dată de punctul g_2 rezultă după solidificarea completă cristale A și A_mB_n în raportul $|d'g_2'| : |a'g_2'|$. Împărțind în același raport segmentul P'B rezultă în final:

$|AP'|$% cristale B
$|P'P''|$% cristale A_mB_n
$|P''B|$% cristale A

c. În cazul răcirii lente problema este simplă.

Conform regulei paragenezei sistemul este format după solidificarea lui completă din cristale A_mB_n și B.

Raportul lor cantitativ este după regula pîrghiei — cristale A_mB_n : cristale B = |m$_1$b| : |m$_1$d|, care transpus pe abscisa sistemului dă :

$$|AP|\,\%\ \text{cristale B}$$

$$|PB|\,\%\ \text{cristale } A_mB_n$$

Comparînd cele trei cazuri se confirmă cele arătate și anume că în cazul tratamentelor rapide este favorizat componentul care se resoarbe, iar în cazul răcirii lente, compusul incongruent. Așa cum se vede, în cazul răcirii rapide compusul incongruent nici nu mai apare ca și un constituent al masei solidificate.

Cele arătate sînt valabile și pentru topitura cu compoziția M_2 (fig. VIII 45), care în cazul unei răciri lente se solidifică cu resorbție totală a cristalelor B depuse primar.

VIII.2.4.2.2. Sisteme binare cu compuși incongruenți în fază solidă

Un compus chimic incongruent în fază solidă se descompune la o anumită temperatură după reacția reversibilă :

$$A_mB_n \overset{t_g^\circ}{\rightleftarrows} mA+nB$$

Existența a trei faze la temperatura t_g°, face ca la această temperatură echilibrul sistemului să fie invariant ($V = 0$).

La sistemele cu un compus incongruent în fază solidă deosebim trei cazuri :

a. Cazul cînd compusul este stabil deasupra unei anumite temperaturi.

b. Cazul cînd compusul este stabil sub o anumită temperatură.

c. Cazul cînd compusul este stabil între două limite de temperatură.

a. Cazul cînd compusul incongruent este stabil deasupra unei anumite temperaturi.

O diagramă de faze pentru un astfel de sistem este prezentată în fig VIII.46.

Compusul A_mB_n din sistemul binar A—B este stabil numai peste temperatura t_g°.

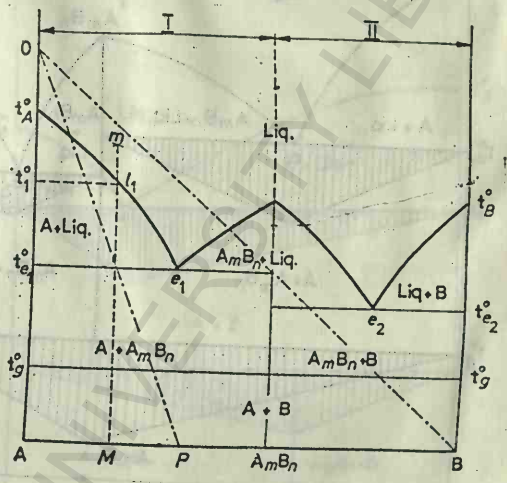
Sistemul prezintă pentru temperaturi mai mari de t_g° două cîmpuri de parageneză A—A_mB_n și A_mB_n—B. Solidificarea în fiecare din aceste două cîmpuri se face ca și într-un sistem binar elementar. La atingerea temperaturii t_g° are loc însă descompunerea compusului A_mB_n astfel încît sub temperatura t_g° sistemul este format numai din cristale A și B.

Pentru a exemplifica cele arătate este dat procesul de solidificare a topiturii m cu compoziția M. Răcindu-se această topitură, solidificarea ei începe la temperatura t_1°.

Perioada 1 : de la $t_1^\circ \rightarrow t_{e_1}^\circ$

— se depun cristale A

$$\text{liq}(M \rightarrow e_1) \rightarrow \text{cristale A}$$



VIII.46. Diagrama de faze a unui sistem binar cu un compus incongruent în fază solidă, stabil deasupra temperaturii t_g°.

Perioada a 2-a : la $t_{e_1}^\circ$

$$\text{liq } e_1 \rightarrow \text{cristale A} + \text{cristale } A_mB_n$$

Echilibrul sistemului este invariant : $3 + V = 2 + 1$ $V = 0$; temperatura rămîne neschimbată pînă la solidificarea completă a sistemului.

După încheierea solidificării, sistemul este format din două feluri de cristale A + A_mB_n și anume din AP% cristale A_mB_n și PB% cristale A.

Dacă sistemul se răcește în continuare el nu suferă nici o transformare de fază pînă la temperatura t_g°. La atingerea acestei temperaturi are loc reacția de descompunere :

$$A_mB_n \overset{t_g^\circ}{\rightleftharpoons} mA + nB$$

Echilibrul sistemului este invariant ($3 + V = 2 + 1$; $V = 0$) temperatura sistemului se menține din nou constantă pînă la consumarea totală a fazei A_mB_n.

Sub temperatura t_g° sistemul este format numai din cristale A și B și anume într-un raport dat de compoziția globală M a sistemului.

Efectele termice la încălzirea sau răcirea amestecurilor dintr-un astfel de sistem sînt arătate în fig. VIII.47.

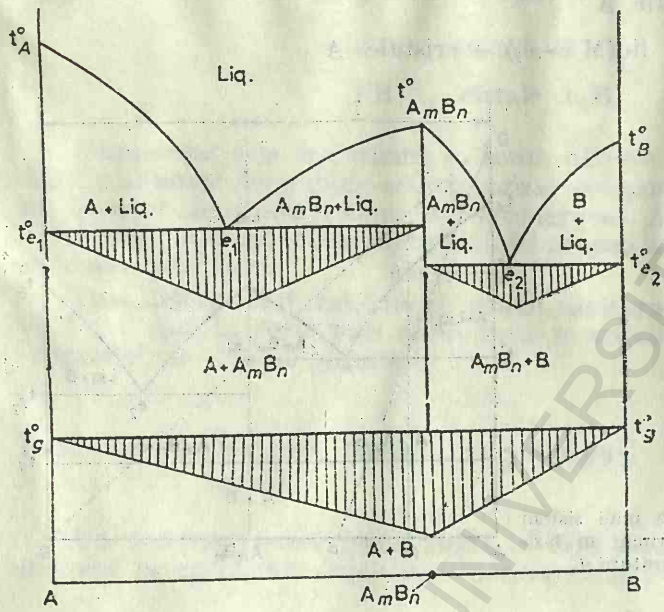
b. *Cazul cînd compusul incongruent este stabil sub o anumită limită de temperatură.*

de temperatură.

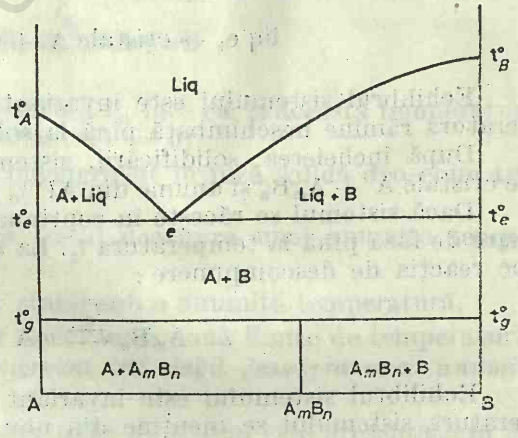
O diagramă de faze pentru un astfel de sistem este redată în fig. VIII.48.

Compusul A_mB_n din sistemul binar A—B este stabil numai sub temperatura t_g°.

Sistemul prezintă două subsisteme doar la temperatură mai mică decît temperatura t_g° deoarece compusul A_mB_n nu este stabil decît sub această temperatură.



VIII.47. Efecte termice într-un sistem binar cu un compus binar incongruent în fază solidă, stabil deasupra unei anumite temperaturi (t_g°).



VIII.48. Diagrama de faze a unui sistem binar cu un compus incongruent în fază solidă, stabil sub temperatura t_g.

Formarea compusului A_mB_n are loc la t_g° conform reacţiei reversibile :

$$mA + nB \overset{t_g^\circ}{\rightleftharpoons} A_mB_n$$

cînd conform legii fazelor ($3 + V = 2 + 1$; $V = 0$) echilibrul sistemului este invariant.

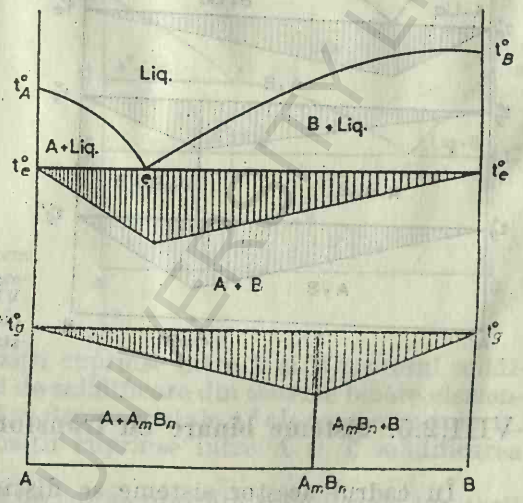
Efectele termice la răcirea sau încălzirea amestecurilor dintr-un astfel de sistem sînt arătate în fig. VIII.49.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

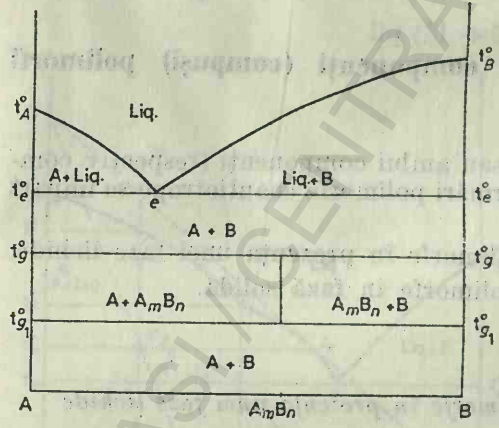
c. *Cazul cînd compusul incongruent este stabil între două limite de temperaturi.*

O diagramă de faze a unui astfel de sistem este prezentată în fig. VIII.50.

Compusul A_mB_n din sistemul binar A—B este stabil între temperaturile t_g° și $t_{g_1}^\circ$. El se descompune atît peste temperatura t_g° cît și sub temperatura $t_{g_1}^\circ$.



VIII.49. Efecte termice într-un sistem binar cu un compus incongruent în fază solidă, stabil sub temperatura t_g°.

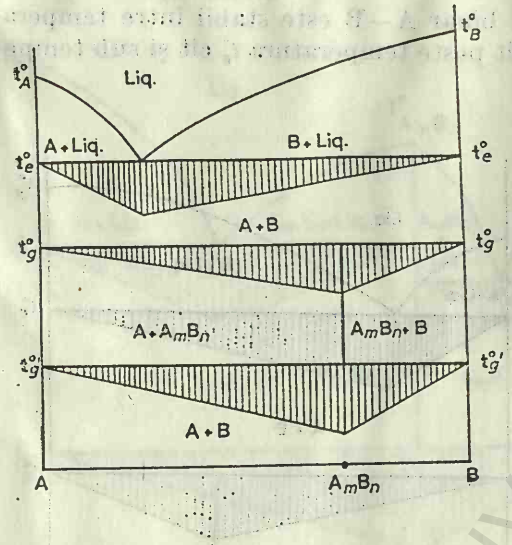


VIII.50. Diagrama de faze a unui sistem binar cu un compus incongruent în fază solidă, stabil între două temperaturi (t_g° și $t_{g_1}^\circ$).

Procesul solidificării topiturilor în aceste sisteme decurge ca și la sistemele binare elementare. La atingerea temperaturii t_g° are loc însă formarea compusului $A_m B_n$ după reacția:

$$mA + nB \overset{t_g^\circ}{\rightleftarrows} Am + Bn$$

Atît la t_g° cît și la $t_{g_1}^\circ$ echilibrul sistemului este invariant. Efectele termice la răcirea sau încălzirea amestecurilor dintr-un astfel de sistem sînt arătate în fig. VIII.51.



VIII.51. Efecte termice într-un sistem binar cu un compus incongruent în fază solidă, stabil între două temperaturi (t_g° și $t_{g'}^\circ$).

VIII.2.5. Sisteme binare cu transformări polimorfe

În cadrul acestor sisteme se disting:
— sisteme cu componenți polimorfi enantiotropi;
— sisteme cu componenți polimorfi monotropi.

VIII.2.5.1. Sisteme binare cu componenți (compuși) polimorfi enantiotropi

Sistemele binare la care unul sau ambii componenți (respectiv compușii intermediari) prezintă transformări polimorfe enantiotrope se împart în trei grupe mari.

a. Sisteme cu transformări polimorfe în prezența unei faze lichide.
b. Sisteme cu transformări polimorfe în fază solidă.
c. Sisteme complexe.

a. *Sisteme cu transformări polimorfe în prezența unei faze lichide*

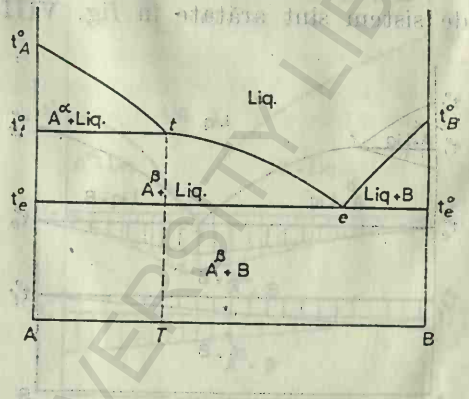
Diagrama din fig. VIII.52 corespunde unui sistem binar A—B în care componentul A prezintă două modificații polimorfe: A^α și A^β.

Caracteristic pentru aceste sisteme este faptul că temperatura de transformare polimorfă t_t° este mai mare decît temperatura eutectică a sistemului.

$$t_t^\circ > t_e^\circ$$

Punctul t are caracter invariant deoarece corespunde unui echilibru între trei faze (cristale A^{α} și A^{β}, și liq t). Temperatura t_t° din sistem este „temperatura de transformare polimorfă" a componentului A la care are loc transformarea polimorfă

$$A^{\alpha} \overset{t_t^\circ}{\rightleftharpoons} A^{\beta}$$



VIII.52. Diagrama de faze a unui sistem binar cu o transformare polimorfă în prezența unei faze lichide.

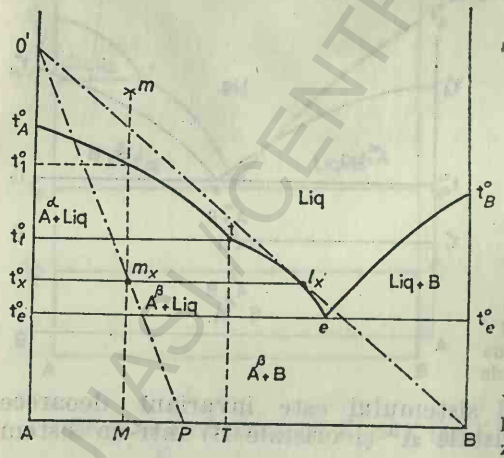
Pentru topiturile cu compoziții cuprinse între T și B procesul solidificării decurge analog cu procesul de solidificare din sisteme binare elementare, cu precizarea că din topitură se depun cristale A^B ale componentului A.

Pentru topiturile cu compoziții cuprinse între A și T solidificarea decurge în patru perioade.

Ca exemplu pentru un astfel de caz se prezintă solidificarea topiturii *m* (fig. VIII.53).

Perioada 1 : $t_1^\circ \rightarrow t_t^\circ$

$$\text{liq (M} \rightarrow \text{T)} \rightarrow A^{\alpha}$$



VIII.53. Relații cantitative într-un sistem binar cu o transformare polimorfă în prezența unei faze lichide.

Perioada a 2-a : t_t°

$$\text{liq T} + A^{\alpha} \rightarrow A^{\beta} \qquad (V = 0)$$

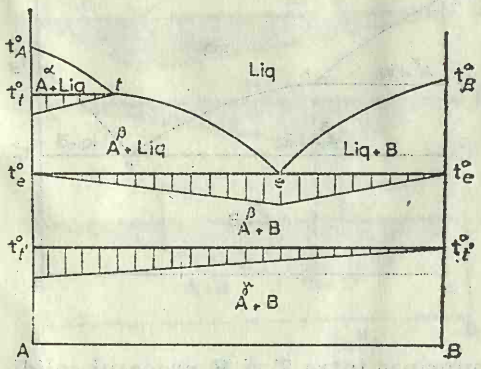
Perioada a 3-a : $t_t^\circ \rightarrow t_e^\circ$

$$\text{liq}\ (T \rightarrow e) \rightarrow A^\beta$$

Perioada a 4-a : t_e°

$$\text{liq}\ e \rightarrow A^\beta + B\ \ (V = 0)$$

Efectele termice la răcirea sau încălzirea amestecurilor dintr-un astfel de sistem sînt arătate în fig. VIII.54.



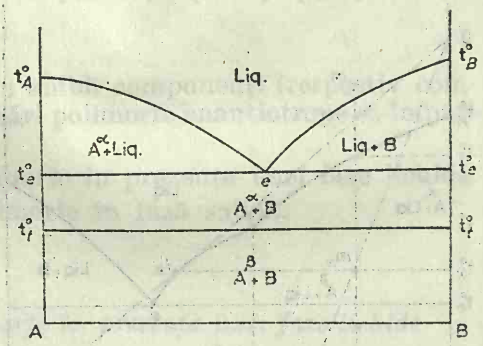
VIII.54. Efecte termice într-un sistem binar cu o transformare polimorfă în prezența unei faze lichide și în fază solidă.

b. *Sisteme binare cu transformări polimorfe în fază solidă*

În diagrama din fig. VIII.55 se arată cazul unui sistem binar A—B în care componentul A prezintă două modificații polimorfe : A^α și A^β.

Caracteristic pentru acest sistem este faptul că temperatura de transformare polimorfă t_t° este mai mică decît temperatura eutectică a sistemului : t_e°.

$$t_t^\circ < t_e^\circ$$



VIII.55. Diagrama de faze a unui sistem binar cu o transformare polimorfă în fază solidă.

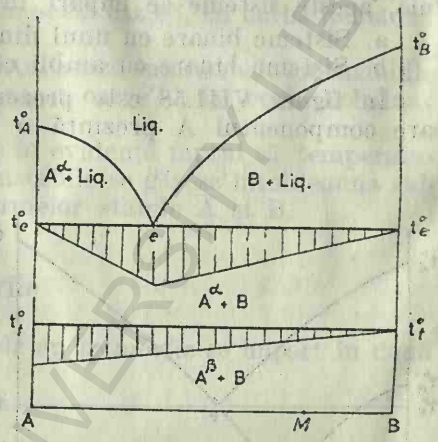
La temperatura t_t° echilibrul sistemului este invariant deoarece coexistă trei faze (cristale A^α, cristale A^β și cristale B) într-un sistem binar.

Procesele de solidificare într-un astfel de sistem sînt, pentru toate topiturile, identice cu cele de la sisteme binare elementare cu precizarea că topitura separă cristale A^α ale componentului A.

Dacă sistemul este răcit sub temperatura lui eutectică la atingerea temperaturii t_t° are loc transformarea polimorfă:

$$A^\alpha \overset{t_t^\circ}{\rightleftarrows} A^\beta$$

Efectele termice la răcirea sau încălzirea unui amestec într-un astfel de sistem sînt arătate în fig. VIII.56.

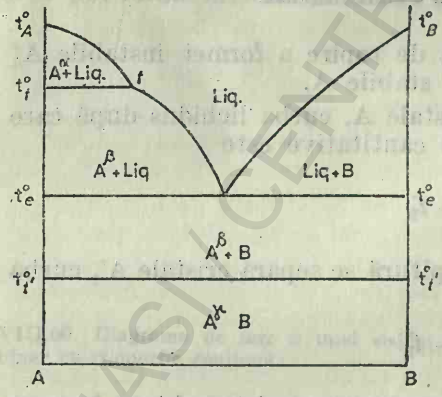


VIII. 56. Efecte termice într-un sistem binar cu o transformare polimorfă în fază solidă.

c. *Sisteme binare complexe cu transformări polimorfe*

Diagrama din fig. VII.57 prezintă cazul unui sistem binar A—B în care componentul A prezintă trei modificaţii polimorfe: A^α, A^β şi A^γ. Transformările polimorfe au loc după schema:

$$A^\alpha \overset{t_t^\circ}{\rightleftarrows} A^\beta \overset{t_{t'}^\circ}{\rightleftarrows} A^\gamma$$



VIII.57. Diagrama de faze a unui sistem binar cu transformări polimorfe în prezenţa şi în absenţa unei faze lichide.

Se poate observa că $t_t^\circ > t_e^\circ$ iar $t_{t'}^\circ < t_e^\circ$ ceea ce înseamnă că transformarea $A^\alpha \overset{t_t^\circ}{\rightleftarrows} A^\beta$ se face în prezenţa unei faze lichide iar transformarea $A^\beta \overset{t_{t'}^\circ}{\rightleftarrows} A^\gamma$ în fază solidă.

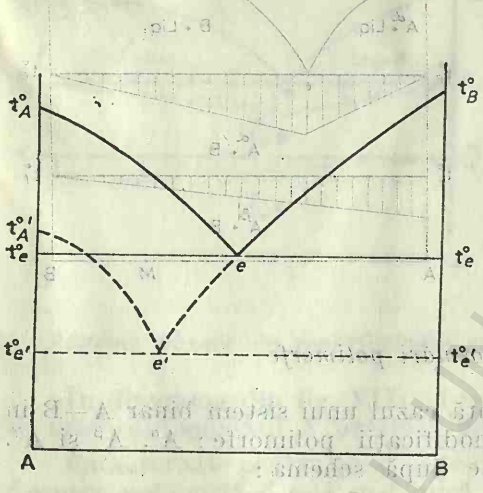
VIII.2.5.2. Sisteme binare cu componenţi polimorfi monotropi

Aceste sisteme sînt cunoscute şi sub denumirea de „sisteme cu componenţi instabili". La aceşti componenţi forma cristalină instabilă se formează doar din anumite topituri respectiv în anumite condiţii de solidificare.

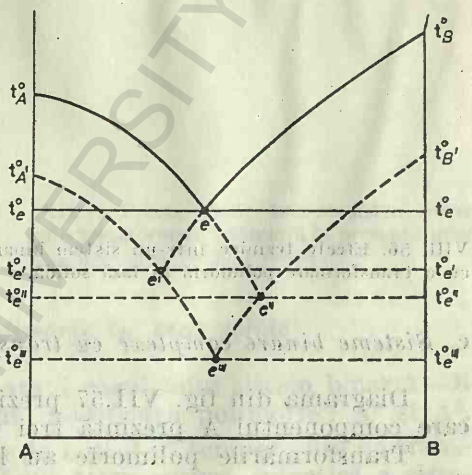
După cum unul sau ambii componenţi prezintă o modificaţie instabilă, aceste sisteme se împart în:

a. Sisteme binare cu unul din componenţi cu stare instabilă.
b. Sisteme binare cu ambii componenţi cu stare instabilă.

În figura VIII.58 este prezentată diagrama unui sistem binar în care componentul A prezintă o formă instabilă A'.



VIII.58. Diagrama de faze a unui sistem binar cu un component (A) polimorf cu o stare instabilă.



VIII.59. Diagrama de faze a unui sistem binar cu doi componenţi (A şi B) polimorfi cu o stare instabilă.

În diagramă, $t^\circ_{A'}$ este temperatura de topire a formei instabile A'_A iar t°_A temperatura de topire a formei stabile A.

— Dacă din topitură se separă cristale A, curba lichidus după care se stabilesc toate relaţiile calitative şi cantitative este

$$t^\circ_A - e - t^\circ_B$$

— Dacă în anumite condiţii, din topitură se separă cristale A', curba lichidus a sistemului este

$$t^\circ_{A'} - e' - t^\circ_B$$

În fig. VII.59 este prezentată diagrama unui sistem binar în care ambii componenţi ai sistemului A şi B prezintă forme instabile. Componentul A o formă instabilă A'; componentul B o formă instabilă B'.

În diagramă: t°_A este temperatura de topire a formei A; $t^\circ_{A'}$ este temperatura de topire a formei A'; t°_B este temperatura de topire a formei B; $t^\circ_{B'}$ este temperatura de topire a formei B'.

Se disting 4 cazuri posibile:

1. Cazul cînd A și B cristalizează sub formele lor stabile. Curba lichidus a sistemului după care se stabilesc toate relațiile calitative și cantitative este în acest caz $t^\circ_A - e - t^\circ_B$.

2. Cazul cînd A cristalizează sub forma sa instabilă A' iar B sub forma sa stabilă B. Eutecticul sistemului este în acest caz e' — curba lichidus: $t^\circ_{A'} - e' - t^\circ_B$.

3. Cazul cînd A cristalizează sub forma sa stabilă iar B sub forma sa instabilă B'. Eutecticul sistemului este în acest caz e'', iar curba lichidus: $t^\circ_A - e'' - t^\circ_{B'}$.

4. Cazul cînd ambii componenți cristalizează sub formele lor instabile A' și B'. Eutecticul sistemului este în acest caz e''', iar curba lichidus: $t^\circ_{A'} - e''' - t^\circ_{B'}$.

Ca o regulă generală se poate pune în evidență faptul că temperaturile eutectice ale sistemelor cu forme instabile se găsesc întotdeauna sub temperatura eutectică a sistemului formelor stabile A și B.

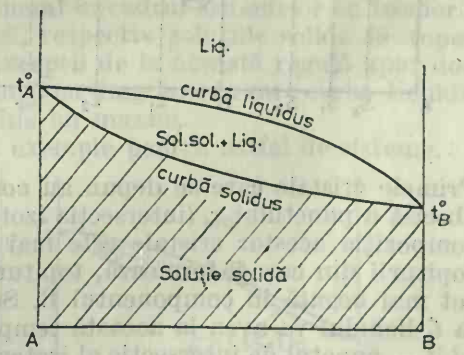
VIII.2.6. Sisteme binare cu izomorfie

După specificul izomorfiei, sistemele cu izomorfie se împart în două grupe mari:

— sisteme cu izomorfie continuă
— sisteme cu izomorfie parțială.

VIII.2.6.1. Sisteme binare cu izomorfie continuă (sisteme cu soluții solide continue)

Soluțiile solide sub forma așa-numitor „cristale mixte" se întîlnesc în cazul cînd componenții sistemului sînt izomorfi putîndu-se substitui în orice limite. Practic aceasta înseamnă că componenții sistemului A și B pot forma cristale mixte de orice compoziție între A și B.



VIII.60. Diagrama de faze a unui sistem binar cu izomorfie continuă.

Diagrama de faze a unui astfel de sistem poate avea forma dată în fig. VIII.60.

Diagrama este împărțită după cum se vede în trei zone:

— Zona situată deasupra curbei lichidus, în care există numai fază lichidă.

— Zona sub curba solidus, în care există numai cristale mixte (numai fază solidă).

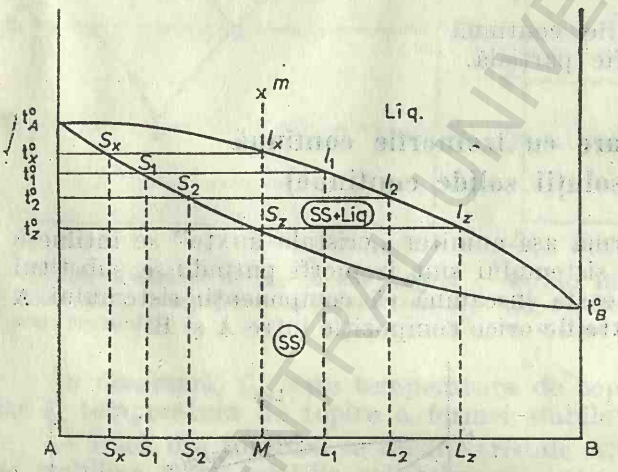
— Zona cuprinsă între curba lichidus și curba solidus în care coexistă faza lichidă (topitură) cu cea solidă (cristale mixte).

La procesele de topire și solidificare a maselor din aceste sisteme, curba liquidus indică variația compoziției fazei lichide, iar curba solidus modificarea compoziției cristalelor mixte, în funcție de temperatura sistemului.

Procesul de solidificare în sistemele binare cu izomorfie continuă are loc pentru toate topiturile binare posibile într-un „interval de temperatură" (face excepție o singură compoziție din sisteme binare cu izomorfie continuă care prezintă curbe cu un maxim respectiv cu un minim la care se va reveni).

Ca exemplu pentru un proces de solidificare într-un astfel de sistem este descrisă în continuare solidificarea topiturii m din sistemul binar A—B (fig. VIII.61).

Plecîndu-se de la topitura m (cu compoziția M) și răcind-o încet, procesul solidificării începe la stingerea temperaturii t_x° izoterma care trece prin punctul l_x (intersecția ordonantei punctului M cu curba lichidus).



VIII.61. Reprezentarea mecanismului de solidificare-topire într-un sistem binar cu izomorfie continuă.

Primele cristale care se depun au compoziția S_x — dată de proiecția pe abscisă a punctului s_x (intersecția izotermei t_x° cu curba solidus). Deoarece compoziția acestor cristale este mai bogată în componentul A decît a topiturii din care se formează, topitura devine prin depunerea cristalelor tot mai bogată în componentul B. Scăzîndu-se temperatura de exemplu la t_1° lichidul va avea la această temperatură compoziția L_1 (proiecția lui „l_1" — punctul de intersecție al izotermei t_1° cu curba lichidus). Cu această topitură stau în echilibru, după stabilirea acestuia, cristale mixte cu compoziția S_1 (proiecția lui s_1—punctul de intersecție al izotermei t_1° cu curba solidus). Înseamnă că în timpul solidificării se modifică nu numai compoziția topiturii dar și a cristalelor mixte. Răcindu-se sistemul în continuare la t_2° vor fi în echilibru o topitură : L_2 și cristale mixte S_2. Separarea cristalelor și modificarea concomitentă a compoziției lor se încheie la atingerea

temperaturii t_z°, cînd cristalele ating compoziția inițială a topiturii M (adică compoziția globală a amestecului), ceea ce nu este posibil decît după solidificarea completă a sistemului. Ultima „picătură" de topitură înaintea terminării procesului de solidificare are compoziția L_z.

Solidificarea topiturii M a început deci la t_x° și s-a terminat la t_z° (realizîndu-se într-un interval de temperatură). Se observă că în tot timpul solidificării, odată cu scăderea temperaturii, lichidului își modifică compoziția după curba lichidus, iar cristalele mixte după curba solidus. La oricare temperatură sînt în echilibru, în timpul solidificării, 2 faze (faza lichidă și faza cristalelor mixte).

Schematic procesul de solidificare poate fi redat prin relația :

$$\text{liq}(M \rightarrow L_z) \xrightarrow{t_x^\circ - t_z^\circ} SS(S_x \rightarrow M)$$

Concluzii :

— Avîndu-se în vedere că la oricare temperatură în timpul solidificării stau în echilibru 2 faze; conform regulei fazelor ($2 + V = 2 + 1$), echilibrul sistemului este univariant ($V = 1$). Aceasta arată că solidificarea se face într-un interval de temperatură lipsit de un punct invariant.

— Prin solidificare se obține în final o masă omogenă dintr-un singur fel de cristale mixte, care au compoziția topiturii, de la care s-a pornit.

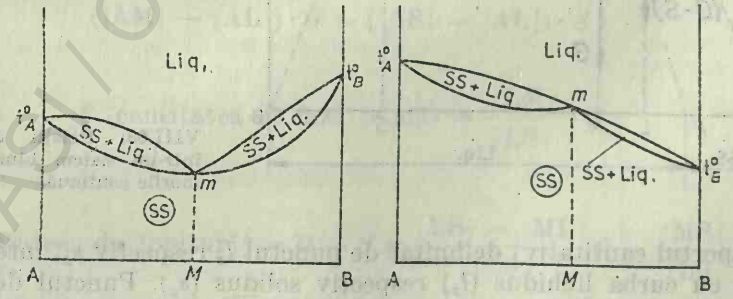
— În timpul solidificării, cristale mixte au față de topitură întotdeauna un conținut mai mare în acel component, care prin adăugarea lui în sistem duce la ridicarea temperaturii de topire a amestecului.

Procesul de topire decurge tocmai invers. Pentru amestecul dat M (fig. VIII.61) el începe la temperatura t_z° și se termină la atingerea temperaturii t_x°, deci în intervalul $t_z^\circ \rightarrow t_x^\circ$. Prima picătură de lichid ce apare la t_z° are compoziția L_z. În timpul procesului, topitura devine tot mai bogată în componentul A pînă ce atinge (la t_x°) compoziția soluției solide de la care s-a pornit.

Diagrame pentru sisteme binare cu izomorfie continuă cu curbe lichidus respectiv solidus cu minim respectiv maxim.

S-a arătat mai înainte că în general în cadrul sistemelor cu izomorfie continuă toate topiturile se solidifică, respectiv soluțiile solide se topesc într-un interval de temperatură. Excepții de la această regulă apar doar în sisteme binare cu izomorfie continuă cu diagrame în care curba lichidus prezintă un minim sau curba solidus un maxim.

În fig. VIII.62 sînt date două exemple pentru astfel de sisteme.



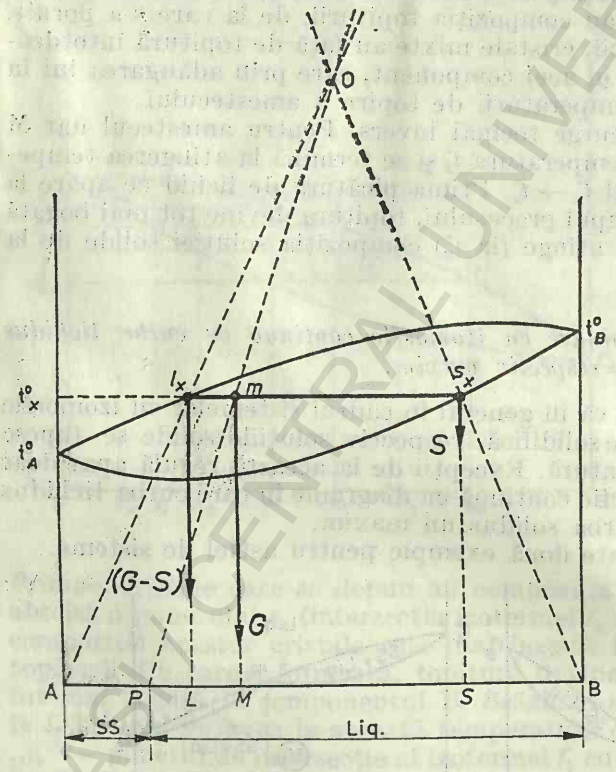
VIII.62. Diagrama de faze a unor sisteme binare cu izomorfie continuă care prezintă o curbă lichidus respectiv o curbă solidus cu un minim respectiv cu un maxim.

Și în aceste sisteme toate compozițiile binare au intervale de topire și solidificare cu excepția compoziției M care prezintă un punct fix de topire respectiv de solidificare. Soluția solidă cu compoziția M se comportă ca un compus chimic definit; nu poate fi considerat însă compus chimic întrucît nu prezintă un raport stoechiometric A_mB_n în care m și n să fie numere întregi. Compoziția M poate fi asemănată cu cea a eutecticelor binare dar nu are semnificația și rolul acestora.

Relații cantitative în sisteme binare cu izomorfie continuă

Diagramele de faze ale sistemelor binare cu izomorfie continuă permit nu numai „precizarea" fazelor care pentru o compoziție oarecare stau în echilibru la o anumită temperatură dar și „determinarea raportului cantitativ" în care coexistă.

Trebuie arătat de la început că și aici este valabilă „regula pîrghiei" care se aplică pe segmentul conodei de temperatură (pentru care se deter-



VIII.63. Relații cantitative într-un sistem binar cu izomorfie continuă.

mină raportul cantitativ) delimitat de punctul l_x respectiv s_x, intersecțiile conodei cu curba lichidus (l_x) respectiv solidus (s_x). Punctul de sprijin pentru aplicarea regulei pîrghiei este m dat de intersecția conodei cu ordonata punctului M care dă compoziția globală a sistemului (fig. VIII.63).

Exemplu: Conform regulii pîrghiei (a segmentelor inverse) există pentru amestecul M la temperatura t_x°, următorul raport cantitativ pentru fazele care stau în echilibru:

$$\frac{\text{cristale mixte (S)}}{\text{lichid (L)}} = \frac{|ml_x|}{|ms_x|}$$

sau în procente:

$|AP|$ % cristale mixte (S)

$|PB|$ % topitură (L)

Demonstrarea valabilității regulii pîrghiei: Plecîndu-se de la G grame amestec cu compoziția M și admițîndu-se că după stabilirea echilibrului la t_x° sistemul este format din S grame fază solidă și $L = (G - S)$ grame fază lichidă, poate fi făcut următorul bilanț de material pentru componentul B.

La temperatura t_x° coexistă în echilibru cristale mixte cu compoziția S, și o topitură cu compoziția L.

a. În amestecul M, cantitatea (în grame) a componentului B este:

$$B = \frac{|AM|}{100} \cdot G.$$

b. La temperatura t_x°:

— în cristalele (S) cantitatea (în grame) a componentului B

$$B = \frac{|AS|}{100} \cdot S.$$

— În topitura (L) cantitatea din componentul B este:

$$B = \frac{|AL|}{100} (G - S).$$

Deoarece:

$$B_{total} = B_{cristale\,mixte} + B_{topitură}$$

rezultă:

$$(|AM| - |AL|) \cdot G = (|AS| - |AL|) \cdot S$$

adică:

$$S \text{ (cantitatea de fază solidă)} = \frac{|LM|}{|LS|} \cdot G$$

respectiv:

$$L(\text{cantitatea de topitură}) = G - S = \frac{|LS| - |ML|}{|LS|} G = \frac{|MS|}{|LS|} G,$$

$$\frac{S(\text{cantitatea de fază solidă})}{L(\text{cantitatea de topitură})} = \frac{|ML|}{|MS|} \text{ respectiv } \frac{\text{Lichid}}{\text{Solid}} = \frac{|ml_x}{|ms_x|}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru stabilirea părții procentuale de solid și lichid, se recurge la o construcție grafică asemănătoare cu cea din diagramele sistemelor binare elementare. Se construiesc dreptele Bs_x și Al_x și se duce dreapta Om care prin prelungirea ei dă pe abscisă un punct P. Rezultă astfel, ținîndu-se cont că segmentul AB este împărțit în 100 de părți :

$$\text{Solid} = |AP|\% \text{ respectiv Lichid} = |PB|\%$$

Tratamente termice în sisteme binare cu izomorfie

Solidificarea, respectiv topirea maselor în sisteme binare izomorfe are loc în modul descris anterior numai dacă ele sînt expuse unei răciri sau încălziri extrem de lente. S-a precizat că la aceste sisteme în procesul solidificării respectiv topirii este necesară pentru asigurarea echilibrului o modificare simultană a compoziției atît pentru faza lichidă cît pentru cea solidă. Aceasta determină o stabilire mai anevoioasă a echilibrelor în timpul solidificării și topiturii decît în alte sisteme și anume au o viteză care depinde în primul rînd de viscozitatea topiturii prezente. Cu cît viscozitatea fazei lichide care coexistă alături de faza solidă este mai mare cu atît procesele de difuzie sînt mai încete și echilibrul se stabilește mai greu.

Din acest motiv, practic, în chimia silicaților (solidificări ideale se întîlnesc doar la unele topituri de aliaje și săruri cu viscozitate mică) cristalele mixte S_x care se depun la începerea procesului de solidificare (fig. VIII.61) nu își mai schimbă compoziția în S_1, S_2, S_3 etc., ci gama topiturilor de la M pînă la L_z cristalizează fiecare independent, ducînd final la existența în masa solidificată a unei serii de cristale mixte care au compozițiile cuprinse între S_x și M. În loc ca sistemul să fie format deci final, după încheierea unui proces de solidificare, dintr-o masă omogenă de cristale mixte cu o singură compoziție (compoziția topiturii care s-a solidificat) el formează un sistem eterogen alcătuit din cristale mixte diferite care au compoziții între S_x și M.

VIII.2.6.2. Sisteme binare cu izomorfie parțială

Se consideră „sisteme binare cu izomorfie parțială" acele sisteme care se caracterizează prin faptul că componentul B permite o adiție izomorfă a componentului A doar pînă la o anumită limită de concentrație a și invers. Cristalele mixte cu compoziția a și b poartă numele de „cristale mixte limită".

Sistemele binare cu izomorfie parțială pot fi împărțite în :

— Sisteme binare cu izomorfie parțială cu eutectic.

— Sisteme binare cu izomorfie parțială cu peritectic.

VIII.2.6.2.1. Sisteme binare cu izomorfie parțială cu eutectic

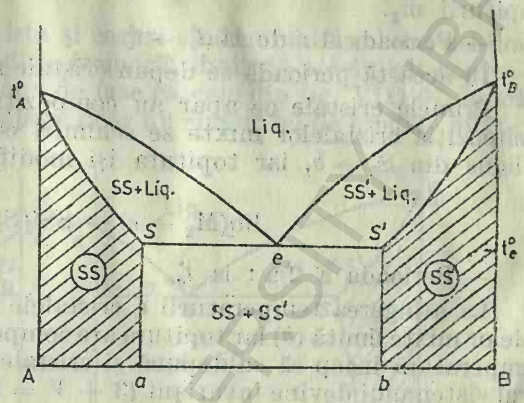
Diagrama de faze pentru un astfel de sistem este dată în fig. VIII.64.

Amestecurile binare din acest sistem pot fi împărțite în două grupe mari, în :

— amestecuri în limitele izomorfiei (cu compoziții cuprinse între A—a și b—B);

— amestecuri în afara limitelor de izomorfie (cu compoziţiile cuprinse între a—b).

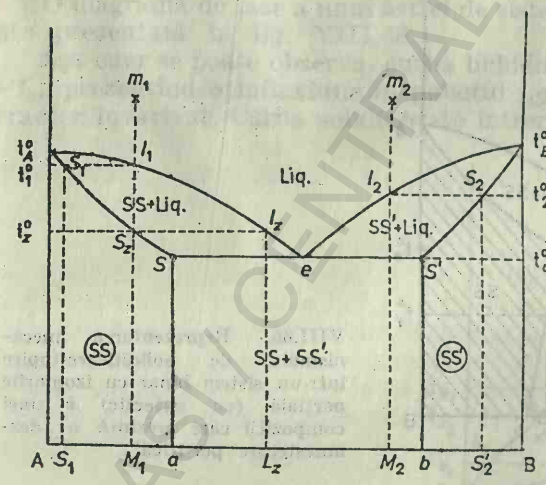
Pentru prima categorie de amestecuri procesele de solidificare — topire decurg într-o singură perioadă ca şi într-un sistem binar cu izomorfie continuă. Pentru amestecurile în afara limitelor de izomorfie procesul de solidificare — topire are loc în două perioade.



VIII.64. Diagrama de faze a unui sistem binar cu izomorfie parţială (cu eutectic).

Ca exemplu pentru primul caz, este descrisă solidificarea topiturii m_1 — fig. VIII.65.

Pentru topitura m_1 procesul de solidificare începe la atingerea temperaturii t°_1 (izotermă care trece prin punctul l_1 dat de intersecţia ordonatei punctului M_1 cu curba lichidus) cînd se depun cristale mixte SS cu compoziţia S_1 (dată de intersecţia izotermei t°_1 cu curba solidus t°_A — S). Răcin-



VIII.65. Reprezentarea mecanismului de solidificare-topire într-un sistem binar cu izomorfie parţială (cu eutectic).

du-se sistemul în continuare se depun tot mai multe cristale mixte SS care îşi modifică compoziţia după curba solidus din $S_1 \rightarrow M_1$. În acelaşi timp topitura îşi schimbă compoziţia după curba lichidus de la $M_1 \rightarrow L_z$. La atingerea temperaturii t°_z cristalele mixte au compoziţia amestecului iniţial M_1 şi solidificarea este încheiată.

După încheierea procesului de solidificare, masa este alcătuită dintr-un singur fel de cristale mixte de tipul SS cu compoziția M_1.

Intervalul de solidificare — topire este $t_1^\circ - t_z^\circ$, timp în care sistemul este univariant ($2 + V = 2 + 1$; $V = 1$).

Pentru amestecurile în afara limitei de izomorfie, solidificarea (topirea) are loc în două perioade. Ca exemplu este dată solidificarea topiturii m_2.

— Perioada 1 : de la $t_2^\circ \rightarrow t_e^\circ$

În această perioadă se depun cristale mixte de tipul SS'.

Primele cristale ce apar au compoziția S_2'. În procesul solidificării compoziția cristalelor mixte se schimbă continuu și anume după curba solidus din $S_2' \rightarrow b$, iar topitura își modifică compoziția de la $M_2 \rightarrow e$.

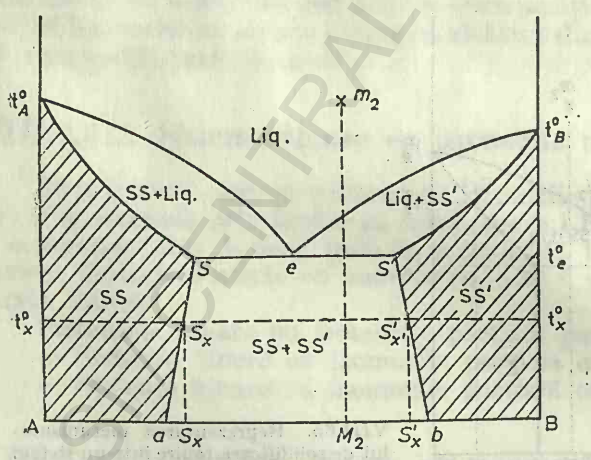
$$\text{liq}(M_2 \rightarrow e) \rightarrow SS'(S_2' \rightarrow b)$$

— Perioada a 2-a : la t_e°

La atingerea temperaturii t_e° cristalele mixte SS' au compoziția cristalelor mixte limită (b) iar topitura are compoziția eutecticului e. La această temperatură încep să se depună și cristalele mixte de tipul SS și echilibrul sistemului devine invariant ($3 + V = 2 + 1$; $V = 0$) pînă la încheierea solidificării.

Cristalele mixte SS care se depun în această perioadă au tot compoziția cristalelor mixte limită (a) astfel încît după solidificare sistemul este format din două feluri de cristale SS și SS' cu compoziția a și b.

$$\text{liq}(e) \rightarrow SS'(b) + SS(a)$$



VIII.66. Reprezentarea mecanismului de solidificare-topire într-un sistem binar cu izomorfie parțială (cu eutectic) a unei compoziții care prezintă o „dezamestecare pertitică".

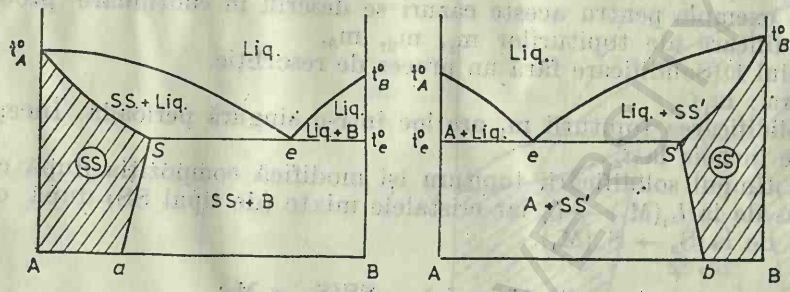
Răcindu-se sistemul în continuare în cazul particular prezentat, cristalele formate se răcesc, nu suferă însă nici o modificare de compoziție. În majoritatea cazurilor însă limitele de izomorfie sînt funcție de temperatură și diagramele au forma ca cea din fig. VIII.66.

Modificarea compoziției cristalelor mixte limită cu temperatura determină la răcirea încetă a sistemului un proces de dezamestecare a

lor numit „dezamestecare pertitică" — proces în care (pentru cazul prezentat) cristalele de tipul SS devin tot mai bogate în componentul A iar cele de tipul SS′ tot mai bogate în componentul B. La o temperatură oarecare, t°_x de exemplu, sistemul este format după stabilirea echilibrului din cristale SS cu compoziția S_x și cristale mixte SS′ cu compoziția S'_x, iar la temperatura normală cu compoziția *a*, respectiv *b*.

— *Sisteme binare cu izomorfie parțială și topire eutectică cu un singur fel de cristale mixte.*

Datorită faptului că pot exista și cazuri cînd numai unul din cei doi componenți A sau B permite o adiție izomorfă limitată a celuilalt component din sistem, există și diagrame de faze ca cele din fig. VIII.67, adică cu izomorfie unilaterală în care apare doar un singur fel de cristale mixte.

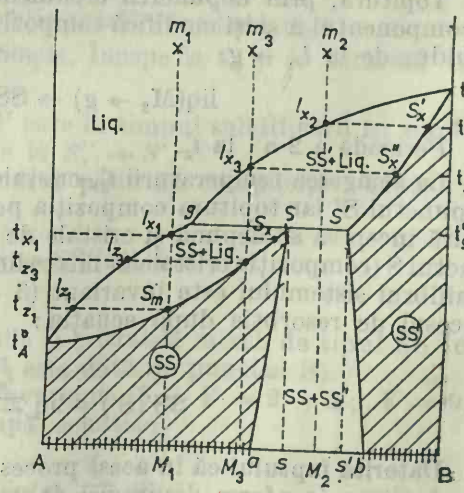


VIII.67. Diagrame de faze a unor sisteme binare cu izomorfie parțială unilaterală.

VIII.2.6.2.2. Sisteme binare cu izomorfie parțială cu peritectie

O diagramă de faze a unui astfel de sistem (pentru cazul cînd $t^\circ_B > t^\circ_A$) este prezentată în fig. VIII.68.

Așa cum se poate observa, curba lichidus coboară continuu din $t^\circ_B \rightarrow$ $\rightarrow t^\circ_A$, prezentînd o inflexiune în punctul „*g*" peritecticul sistemului cu caracter invariant. Curba solidus este întreruptă prezentînd două părți:



VIII.68. Diagrama de faze a unui sistem binar cu izomorfie parțială (cu peritectic) și reprezentarea mecanismului de solidificare-topire pentru unele compoziții.

$t^\circ_B \rightarrow S'$ și $S \rightarrow t^\circ_A$. Cristalele mixte limită la temperatura t° au compoziția : S (pentru cristale mixte de tipul SS) și S′ (pentru cristalele mixte de tipul SS′).

Și în aceste sisteme amestecurile se împart în două categorii : amestecuri în limitele izomorfiei și amestecuri în afara limitelor de izomorfie.

Din punct de vedere al mecanismului de solidificare al topiturilor amestecurile din aceste sisteme se împart în 3 categorii : amestecuri ale căror topituri se solidifică fără resorbție (cele cu compozițiile cuprinse între A—g și S′—B) ; amestecuri ale căror topituri se solidifică cu resorbție parțială (cele cu compozițiile cuprinse între S—S′) și amestecuri ale căror topituri se solidifică cu resorbție totală (cele cu compozițiile cuprinse între g—S).

Ca exemple pentru aceste cazuri se descriu în continuare procesele de solidificare ale topiturilor m_1, m_2, m_3.

Exemplul 1. Solidificare fără un proces de resorbție.
(topitura : m_1).

Solidificarea topiturii m_1 are loc într-o singură perioadă. Începe la $t^\circ_{x_1}$ și se încheie la $t^\circ_{z_1}$.

În timpul solidificării topitura își modifică compoziția după curba lichidus de la $l_{x_1}(M_1) \rightarrow l_{z_1}$ iar cristalele mixte (de tipul SS) după curba solidus de la $S_x \rightarrow S_m(M_1)$.

$$liq(M_1 \rightarrow l_{z_1}) \rightarrow SS(S_x \rightarrow M_1)$$

După terminarea solidificării sistemul este format (în cazul ideal) dintr-un singur fel de cristale mixte de tipul SS având compoziția topiturii de la care s-a pornit (M_1).

Exemplul 2. Solidificare cu un proces de resorbție parțială (topitura : m_2).

Procesul de solidificare are loc în două perioade.

Perioada 1 : de la $t^\circ_{x_2} \rightarrow t^\circ_g$

În această perioadă se depun cristale mixte de tipul SS′ care își modifică compoziția în timpul solidificării după curba solidus de la S'_x, la S′.

Topitura, prin depunerea cristalelor mixte, devine tot mai bogată în componentul A și își modifică compoziția în această perioadă după curba lichidus de la $l_{x_2} \rightarrow g$.

$$liq(M_2 \rightarrow g) \rightarrow SS'(S'_x \rightarrow S')$$

Perioada a 2-a : la t°_g.

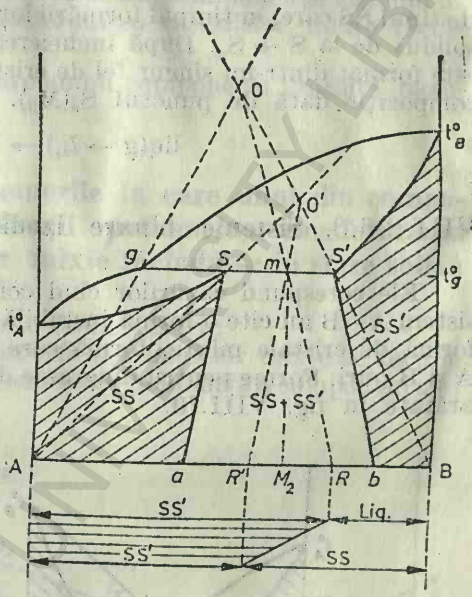
La atingerea temperaturii t°_g, cristalele mixte SS′ au compoziția dată de punctul S′ iar topitura compoziția peritecticului g. La această temperatură încep să se depună și cristale de tipul SS, cu compoziția dată de punctul S (compoziția cristalelor mixte limită de tipul SS la temperatura t°_g). Echilibrul sistemului este invariant ($3 + V = 2 + 1$; $V = 0$) și are loc procesul de resorbție după ecuația :

$$SS'(S') + liq \overset{t^\circ_g}{\rightleftharpoons} SS(S)$$

Datorită faptului că în acest proces faza care se consumă mai repede este topitura (conform diagramei de stare pornindu-se de la un amestec

cu compoziția M_2, sub temperatura t°_g nu mai poate fi lichid) resorbția cristalelor SS′ este numai parțială. După epuizarea fazei lichide (adică după încheierea procesului de solidificare) sistemul este format din două feluri de cristale mixte: de tipul SS cu compoziția care corespunde punctului S și de tipul SS′ cu compoziția care corespunde punctului S′.

Pentru evaluarea cantitativă a procesului de resorbție este dată epura din fig. VIII.69.



VIII.69. Relații cantitative într-un sistem binar cu izomorfie parțială (cu peritectic).

La sfîrșitul perioadei primare, amestecul M_2 este împărțit într-o topitură g și cristale SS′ = |AR|%. După epuizarea lichidului g sistemul este format din cristalele SS′ și SS. Conținutul de cristale SS′ este |AR′|%. Se vede că |AR|% > |AR′|%. Diferența |AR| — |AR′| reprezintă cantitatea de cristale SS′ depuse primar care s-au resorbit.

Exemplul 3. Solidificare cu resorbție totală (topitura m_3).

Solidificarea are loc în 3 perioade. Începe la $t^\circ_{x_3}$ și se termină în $t^\circ_{z_3}$.

Perioada 1: de la $t^\circ_{x_3} \rightarrow t^\circ_g$.

Se depun cristale de tipul SS′ care în timpul solidificării își modifică compoziția după curba solidus de la $S''_x \rightarrow S'$.

Topitura își modifică în această perioadă compoziția după curba lichidus de la $l_{x_3} \rightarrow$ g.

$$\text{liq}(M_3 \rightarrow g) \rightarrow SS'(S''_x \rightarrow S')$$

Perioada 2-a: la t°_g.

La temperatura t°_g devin stabile și cristalele mixte de tipul SS (compoziția lor la această temperatură este dată de punctul S).

Echilibrul sistemului este invariant ($3 + V = 2 + 1$; $V = 0$) și are loc procesul de resorbție după ecuația:

$$SS'(S') + \text{liq}(g) \overset{t^\circ_g}{\rightleftharpoons} SS(S)$$

Datorită faptului că aici faza care se consumă mai repede este cea a cristalelor mixte SS′ (conform diagramei de stare, pornindu-se de la o topitură cu compoziția M_3 sub temperatura t_g° nu mai coexistă cristale de tipul SS′) resorbția lor este totală. După încheierea procesului de resorbție echilibrul sistemului devine din nou monovariant și începe perioada a 3-a.

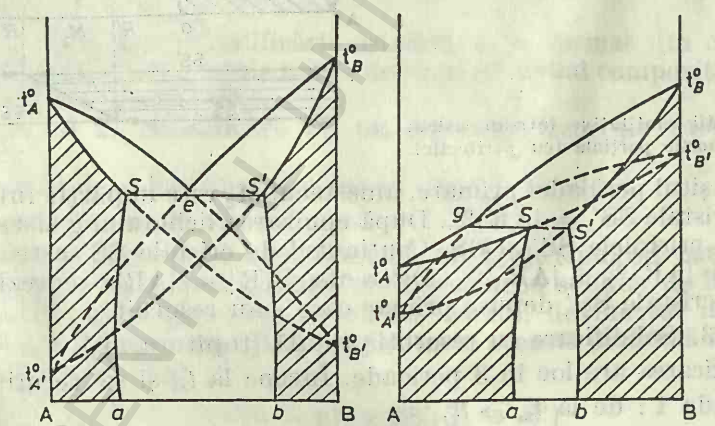
Perioada a 3-a: de la $t_g^\circ \rightarrow t_{z_3}^\circ$

În această perioadă se depun conform diagramei de stare cristale de tipul SS care, în timpul formării lor, își modifică compoziția după curba solidus de la $S \rightarrow S_n$. După încheierea procesului de solidificare sistemul este format dintr-un singur fel de cristale mixte: cristalele de tipul SS cu compoziție dată de punctul $S_n(M_3)$.

$$liq(g \rightarrow l_{z_3}) \rightarrow SS(S - S_n)$$

VIII.2.6.3. Sisteme binare izodimorfe

Ele corespund cazurilor cînd componenții izomorfi A și B ai unui sistem A—B au cîte o formă instabilă A′ și B′ pe care o pot prezenta sub formă de cristale mixte, formă care nu există însă pentru componenții A și B puri. Forme pentru diagrame de faze ale unor astfel de sisteme sînt arătate în fig. VIII.70.



VIII.70. Diagrame de faze ale unor sisteme binare izodimorfe.

După cum în funcție de condiții, componenții sistemului cristalizează sub formele lor stabile A și B sau A′ și B respectiv A și B′, procesele de solidificare decurg întocmai ca cele din sisteme binare cu izomorfie parțială cu eutectic sau peritectic, respectiv ca cele din sisteme binare cu izomorfie continuă.

VIII.2.7. Sisteme binare cu izomorfie și transformări polimorfe

Sistemele binare cu izomorfie și cu transformări polimorfe se ivesc în cazul cînd componenții izomorfi ai sistemului (sau un component al sistemului) prezintă stări polimorfe.

După cum transformarea polimorfă este caracteristică unuia sau ambilor componenţi din sistem, respectiv după cum această transformare se face în prezenţa unei faze lichide sau în fază solidă, se deosebesc :

1. Sisteme binare izomorfe, în care unul din componenţii sistemului prezintă modificaţii polimorfe — transformarea polimorfă a cristalelor mixte făcfndu-se în stare solidă.

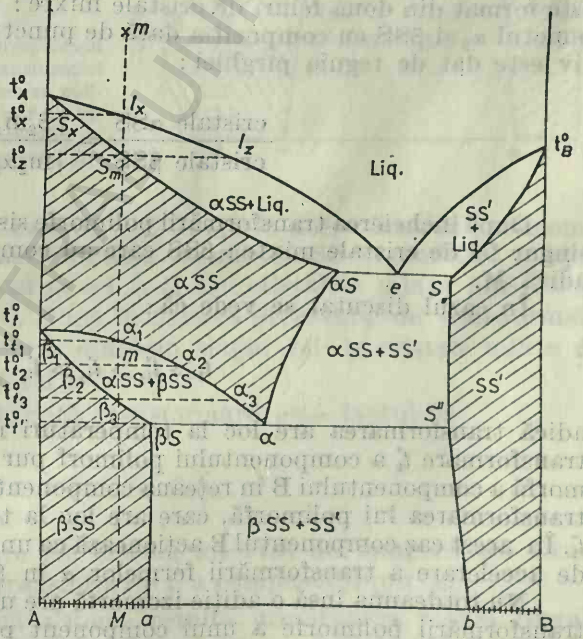
2. Sisteme binare izomorfe, în care unul din componenţii sistemului prezintă modificaţii polimorfe, transformarea cristalelor mixte făcîndu-se în prezenţa unei faze lichide.

3. Sisteme binare izomorfe, în care ambii componenţi prezintă modificaţii polimorfe.

VIII.2.7.1. Sistemul binar cu izomorfie la care unul din componenţi prezintă modificaţii polimorfe, transformarea polimorfă a cristalelor mixte făcîndu-se în stare solidă

La aceste sisteme pot fi deosebite două cazuri :

a. Cazul cînd transformarea polimorfă a cristalelor mixte se face la temperaturi mai joase decît cea de transformare polimorfă a componentului polimorf pur.



VIII.71. Diagramă de faze a unui sistem binar cu izomorfie parţială şi cu transformări polimorfe în stare solidă (transformarea polimorfă a cristalelor mixte are loc într-un interval de temperatură sub temperatura de transformare polimorfă a componentului A).

b. Cazul cînd transformarea polimorfă a cristalelor mixte se face la temperaturi mai ridicate decît cea de transformare polimorfă a componentului polimorf pur.

În fig. VIII.71 este dată ca exemplu o diagramă de faze pentru primul caz (a).

Din diagramă se vede că componentul A prezintă două modificații A^{α} și A^{β} cu o temperatură de transformare t_t° care este mai mare decît temperaturile de transformare polimorfă ale cristalelor mixte SS care după compoziția lor prezintă o transformare polimorfă la temperatura t_t° sau într-un interval de temperatură care este situat între t_t° și $t_{t'}^\circ$.

Ca exemplu pentru descrierea unui proces de transformare polimorfă a cristalelor mixte este dată răcirea topiturii m.

Pentru topitura m solidificarea începe la temperatura t_x° cu depunerea cristalelor mixte αSS de compoziție S_x și se termină la temperatura t_z° cînd sistemul este format dintr-un singur fel de cristale mixte αSS cu compoziția S_m(M).

Dacă sistemul este răcit în continuare el nu suferă nici o transformare de fază pînă la atingerea temperaturii $t_{t_1}^\circ$ (dată de intersecția ordonatei punctului M cu curba $t_t^\circ - \alpha$ care dă variația compoziției cristalelor mixte αSS în timpul transformării polimorfe). La atingerea acestei temperaturi începe transformarea polimorfă a cristalelor αSS în βSS — transformare care are loc într-un interval de temperatură, încheindu-se la atingerea temperaturii $t_{t_3}^\circ$ (dată de intersecția ordonatei punctului M cu curba $t_t^\circ - \beta S$ care arată variația cristalelor βSS în timpul transformării polimorfe).

În timpul transformării polimorfe (în care sistemul este univariant $2 + V = 2 + 1$; $V = 1$) cristalele αSS își modifică compoziția de la $\alpha_1 \rightarrow \alpha_3$ iar cristalele βSS de la $\beta_1 \rightarrow \beta_3$(M).

La o temperatură oarecare $t_{t_2}^\circ$ de exemplu ($t_{t_1}^\circ > t_{t_2}^\circ > t_{t_3}^\circ$) sistemul este format din două feluri de cristale mixte: αSS cu compoziția dată de punctul α_2 și βSS cu compoziția dată de punctul β_2. Raportul lor cantitativ este dat de regula pîrghiei:

$$\frac{\text{cristale } \alpha SS}{\text{cristale } \beta SS} = \frac{|\beta_2 m_2|}{|m_2 \alpha_2|}$$

După încheierea transformării polimorfe sistemul este alcătuit dintr-un singur fel de cristale mixte: βSS care au compoziția dată de punctul β_3 adică M.

În cazul discutat se vede că:

$$t_t^\circ > t_{t_1}^\circ > t_{t_2}^\circ > t_{t_3}^\circ$$

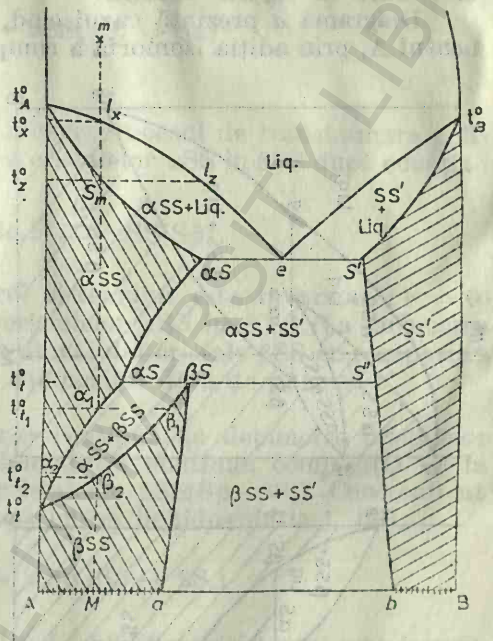
adică transformarea are loc la temperaturi mai mici decît punctul de transformare t_t° a componentului polimorf pur A. În acest caz adiția izomorfă a componentului B în rețeaua componentului polimorf A favorizează transformarea lui polimorfă, care are loc la temperaturi mai joase decît t_t°. În acest caz componentul B acționează ca un „mineralizator" cu un efect de accelerare a transformării formelor α în β.

Nu totdeauna însă o adiție izomorfă are un efect de accelerare asupra transformării polimorfe a unui component polimorf. Diagrama din fig. VIII.72 arată un exemplu pentru un astfel de caz, adică pentru cazul cînd transformarea polimorfă a cristalelor mixte rezultate dintr-o soluție izomorfă se face la temperaturi mai ridicate decît cea de transformare polimorfă a componentului polimorf pur, cazul (b).

Ca exemplu pentru descrierea unui proces de transformare polimorfă este dată răcirea topiturii m.

Procesul solidificării pentru această topitură are loc în intervalul de temperatură : $t_x^\circ - t_e^\circ$. După terminarea solidificării sistemul este format numai din cristale αSS de compoziție S_m(M).

Dacă sistemul este răcit în continuare el nu suferă nici o transformare de fază pînă la atingerea temperaturii $t_{t_1}^\circ$. La atingerea acestei temperaturi începe transformarea cristalelor mixte αSS în βSS. Transformarea are loc



VIII.72. Diagrama de faze a unui sistem binar cu izomorfie parțială și cu transformări polimorfe în stare solidă (transformarea polimorfă a cristalelor mixte are loc într-un interval de temperatură peste temperatura de transformare polimorfă a componentului A).

într-un interval de temperatură de la $t_{t_1}^\circ$ la $t_{t_2}^\circ$. În acest interval, concomitent cu transformarea polimorfă, cristalele mixte αSS își modifică compoziția de la $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ după curba $\alpha S - t_t^\circ$, iar cristalele mixte βSS de la $\beta_1 \rightarrow \beta_2$ după curba $\beta S - t_t^\circ$. După încheierea procesului de transformare polimorfă sistemul este format dintr-un singur fel de cristale mixte de tipul βSS cu compoziția β_2(M).

Caracteristic pentru această transformare este faptul că

$$t_t^\circ < t_{t_2}^\circ < t_{t_1}^\circ$$

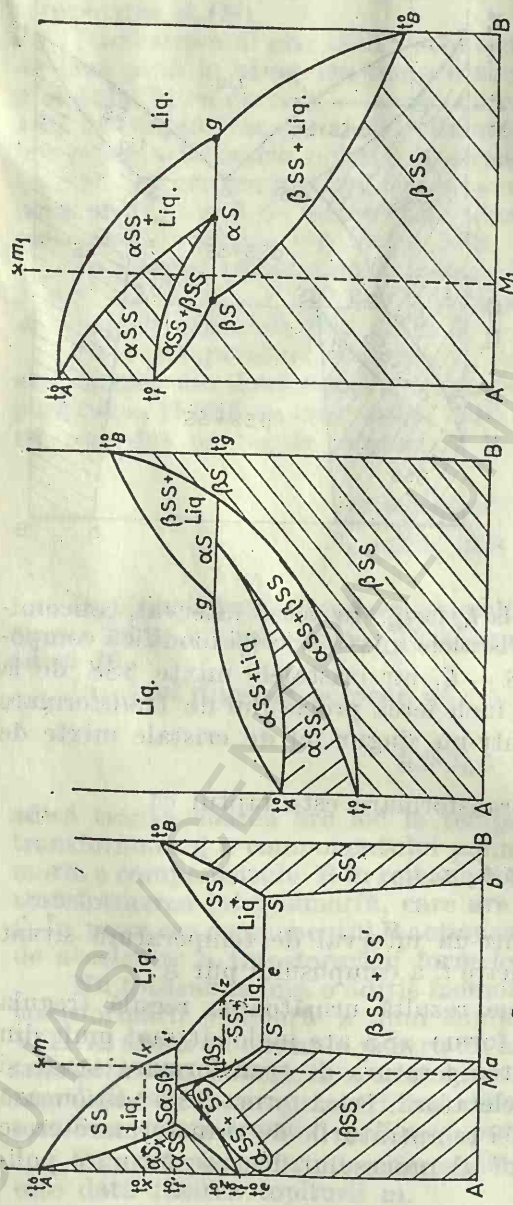
adică, că transformarea are loc într-un interval de temperatură situat deasupra temperaturii de transformare t_t° a compusului pur A.

Din studiul celor două sisteme rezultă următoarea regulă (regula lui Konowalov) : dacă la echilibru forma αSS are înglobat mai mult din componentul B decît forma βSS, temperatura de transformare scade și componentul B acționează ca „accelerator". Dacă forma βSS adiționează mai mult B decît forma αSS, atunci temperaturile de transformare cresc și B acționează ca un „întîrzietor" al procesului de transformare polimorfă.

VIII.2.7.2. Sisteme binare cu izomorfie la care unul din componenții sistemului prezintă modificații polimorfe, transformarea polimorfă a cristalelor mixte făcîndu-se și în prezența unei faze lichide

Exemplele unor diagrame de faze din această categorie de sisteme sînt date în figura VIII.73.

Diagrama *a* prezintă cazul cînd, în anumite limite, pentru componentul A, prin adiția izomorfă a componentului B, se ridică temperatura de transformare polimorfă, se micșorează însă temperatura de topire, în comparație cu diagrama *b* în care adiția componentului B la A duce la ridicarea ambelor temperaturi de transformare. Un caz interesant prezintă sistemul cu o diagramă ca cea din figura *c*, în care există compoziții pentru care în urma transformării polimorfe a cristalelor mixte (transformare care concomitent modifică și compoziția lor) poate să reapară o fază lichidă după încheierea procesului de solidificare a topiturii de pornire (de exemplu pentru cazul solidificării topiturii m_1 cu compoziția M_1).



VIII.73. Diagrame de faze ale unor sisteme binare cu izomorfie și cu transformări polimorfe în prezența unei faze lichide.

Trebuie precizat că în toate aceste sisteme există și transformări polimorfe în stare solidă.

Pentru elucidarea unui caz în care transformarea polimorfă are loc în prezența unei faze lichide se prezintă răcirea topiturii m (fig. VII. 73a). Răcindu-se topitura m, procesul solidificării începe conform diagramei odată cu atingerea temperaturii t°_x la care se depun cristale mixte αSS cu compoziția corespunzătoare punctului αS_x.

Perioada 1 : de la $t^\circ_x \rightarrow$ $\rightarrow t^\circ_{t'}$.

În această perioadă se depun numai cristale de tipul

αSS care își modifică (cu scăderea temperaturii) continuu compoziția de la S_x la Sα (după curba solidus t°_A—Sα). Concomitent variază și compoziția topiturii și anume de la l_x la t′ (după curba lichidus t°_A — t′ — e). La atingerea temperaturii $t^\circ_{t'}$, sistemul este format din cristale αSS cu compoziția dată de punctul Sα și o topitură cu compoziția dată de punctul t′.

$$liq(l_x \rightarrow t') \rightarrow \alpha SS(\alpha S_x \rightarrow S\alpha)$$

Perioada a 2-a : la $t^\circ_{t'}$.

Cu atingerea temperaturii $t^\circ_{t'}$, începe procesul de transformare polimorfă în prezența unei faze lichide a cristalelor αSS în βSS după ecuația :

$$\alpha SS(S\alpha) + liq\ t' \overset{t^\circ_{t'}}{\rightleftharpoons} \beta SS(S\beta)$$

Coexistînd trei faze, echilibrul sistemului este invariant ($V = 0$) pînă la transformarea completă a cristalelor αSS în β SS. La încheierea perioadei a 2-a sistemul este format numai din cristale βSS cu compoziția dată de punctul Sβ și topitură cu compoziția dată de punctul t′.

Perioada a 3-a : de la $t^\circ_{t'} \rightarrow t^\circ_z$.

În această perioadă, solidificarea continuă cu depunerea cristalelor βSS care în timpul cristalizării își modifică continuu compoziția de la Sβ la βS_z (după curba solidus a cristalelor βSS(Sβ—βS_z). Concomitent topitura își schimbă compoziția după curba lichidus de la t′ la l_z.

$$liq\ (t' \rightarrow l_z) \rightarrow \beta\ SS\ (S\beta \rightarrow \beta S_z)$$

Final, după încheierea procesului de solidificare sistemul este format dintr-un singur fel de cristale mixte βSS de compoziție βS_z(M).

VIII.2.7.3. Sisteme binare cu izomorfie în care ambii componenți prezintă stări polimorfe

În fig. VIII.74 se prezintă o diagramă de faze a unui sistem binar A—B în care ambii componenți prezintă stări polimorfe

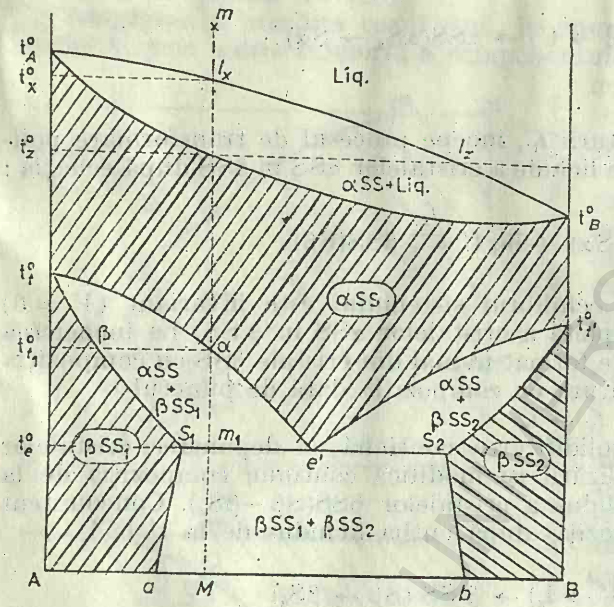
$$A^\alpha \overset{t^\circ_t}{\rightleftharpoons} A^\beta \qquad B^\alpha \overset{t^\circ_{t'}}{\rightleftharpoons} B^\beta$$

La temperaturi ridicate formele α dau o serie izomorfă continuă : la temperaturi mai joase formele β prezintă un izomorfism discontinuu.

Transformarea polimorfă a cristalelor mixte se face în stare solidă și este însoțită de un proces de dezamestecare. Ca exemplu este prezentată răcirea topiturii m (M).

La răcirea topiturii m solidificarea ei are loc într-o singură perioadă și anume în intervalul de temperatură de la t°_x la t°_z. După încheierea procesului de solidificare sistemul este format dintr-un singur fel de cristale mixte : αSS cu compoziția M.

La răcirea sistemului în continuare nu are loc nici o transformare de fază pînă la atingerea temperaturii $t^\circ_{t_1}$ la care începe transformarea polimorfă a cristalelor αSS în βSS_1. De la $t^\circ_{t_1}$ pînă la atingerea temperaturii t°_e, echilibrul sistemului este univariant ($2 + V = 2 + 1$; $V = 1$). În această perioadă concomitent cu transformarea lor polimorfă, cristalele βSS_1



VIII.74. Diagrama de faze a unui sistem binar cu izomorfie continuă în care ambii componenți prezintă o transformare polimorfă

își modifică compoziția de la $\beta \rightarrow S_1$ (după curba $t^\circ_t - S_1$) iar cristalele αSS de la $\alpha \rightarrow e'$ (după curba $t^\circ_t - e'$). La atingerea temperaturii t°_e, sistemul este format din cristale βSS_1 cu compoziția dată de punctul S_1 și din cristale mixte αSS cu compoziția dată de punctul e'.

Punctul e' poartă numele de „eutectoid" și poate fi considerat ca un eutectic în stare solidă.

La atingerea temperaturii t°_e, devin stabile și cristalele βSS_2 cu compoziția S_2 (compoziția „cristalelor mixte limită" la temperatura t°_e, a fazei βSS_2). Echilibrul sistemului este invariant (3 faze: αSS, βSS_1 și βSS_2 într-un sistem binar) și temperatura rămîne constantă pînă la transformarea completă a cristalelor αSS în βSS_1 și βSS_2.

$$\alpha SS_1(e') \rightarrow \beta SS_1(S_1) + \beta SS_2(S_2)$$

După terminarea procesului de transformare polimorfă sistemul este format din cristale βSS_1 cu compoziția dată de punctul S_1 și βSS_2 cu compoziția dată de punctul S_2. Raportul cantitativ în care se află cele două faze este:

$$\frac{\text{cristale } \beta SS_1(S_1)}{\text{cristale } \beta SS_2(S_2)} = \frac{|m_1 S_2|}{|m_1 S_1|}$$

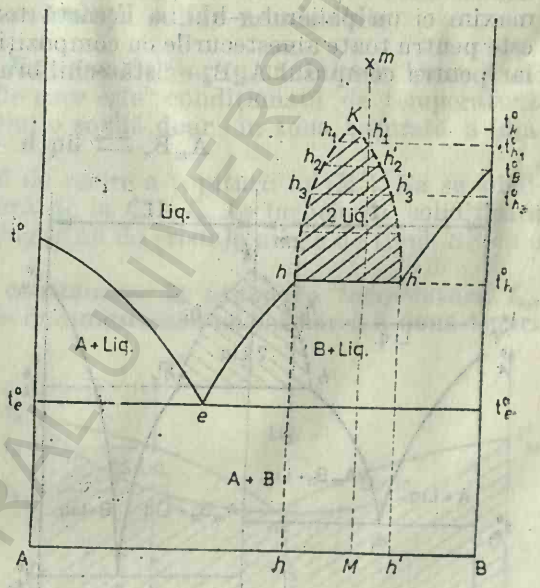
VIII.2.8. Sisteme binare cu soluții nemiscibile

După starea de agregare a soluțiilor deosebim :
— sisteme binare cu topituri nemiscibile
— sisteme binare cu soluții solide nemiscibile.

VIII.2.8.1. Sisteme binare cu topituri nemiscibile

a. *Sistemul binar elementar cu topituri nemiscibile*

Pentru sistemul cu diagrama din fig. VIII.75 amestecurile cu compoziții cuprinse între h și h′ se topesc cu formarea a două topituri nemiscibile respectiv starea lor lichidă prezintă în zona hașurată a diagramei două topituri nemiscibile.



VIII.75. Diagrama de faze a unui sistem binar cu topituri nemiscibile.

Ca exemplu este dat amestecul cu compoziția M. La răcirea topiturii m, cu atingerea temperaturii $t^\circ_{h_1}$, topitura se dezamestecă, proces care se încheie la atingerea temperaturii t°_h cînd sistemul este format din topitura h și h′. În cursul dezamestecării (de la $t^\circ_{h_1} \rightarrow t^\circ_h$) cele două topituri nemiscibile își modifică compoziția de la $h_1 \rightarrow h$ (după curba $k - h$) respectiv de la $h'_1 \rightarrow h'$ (după curba $k - h'$). La o temperatură oarecare intermediară, de exemplu la $t^\circ_{h_3}$ sistemul este format din topitura h_3 și h'_3.

Odată cu atingerea temperaturii t°_h începe procesul de solidificare cu depunerea de cristale B. Cristalizarea se face cu consumarea topiturii h′ după schema :

$$\text{liq } h' \overset{t^\circ_h}{\rightleftarrows} \text{liq } h + B$$

La această temperatură echilibrul sistemului este invariant pînă la consumarea fazei : liq h′.

După consumarea topiturii h′ echilibrul sistemului devine monovariant și solidificarea continuă ca într-un sistem binar elementar. Pînă

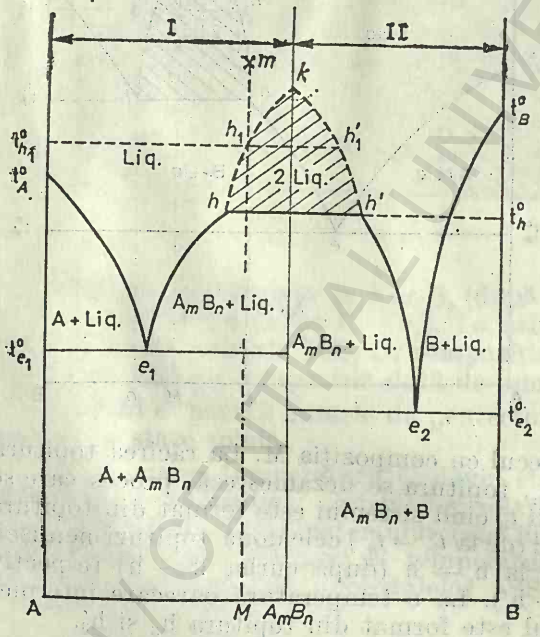
la t_e° cu depunerea de cristale B, perioadă în care topitura își modifică compoziția de la h → e, iar la atingerea temperaturii t_e° cu depunerea concomitentă de cristale B și A pînă la solidificarea completă a sistemului.

Sistemele cu lichide nemiscibile se întîlnesc destul de des în chimia silicaților. Ele sînt caracteristice de exemplu pentru sistemele binare: SiO_2—MeO (Me — element alcalino-pămîntos).

b. *Sisteme binare cu compuși care se topesc cu formarea a două topituri nemiscibile*

În fig. VIII.76 este prezentată diagrama unui sistem binar cu un compus A_mB_n care se topește la temperatura t_h° cu formarea a două topituri nemiscibile: h și h'. La temperatura t_h° curba lichidus nu mai prezintă un maxim ci un palier h—h'. La această temperatură echilibrul sistemului este pentru toate amestecurile cu compoziții cuprinse între h și h' invariant iar pentru compusul A_mB_n există echilibrul

$$A_mB_n \overset{t_h^\circ}{\rightleftharpoons} \text{liq. h} + \text{liq h'}$$



VIII.76. Reprezentarea mecanismului de solidificare-topire într-un sistem binar cu topituri nemiscibile.

Ca exemplu de solidificare a unui amestec cu compoziția cuprinsă între h și h' este prezentată solidificarea topiturii cu compoziția M. La răcirea topiturii m începe în primul rînd — la atingerea temperaturii $t_{h_1}^\circ$ — un proces de dezamestecare al topiturii, care se încheie la t_h° cînd sistemul este format din două topituri: h și h'.

La temperatura t_h° începe procesul de solidificare după schema:

$$\text{liq h} + \text{liq h'} \rightarrow A_mB_n$$

Echilibrul sistemului este invariant pînă la consumarea unei faze, care în acest caz este lichidul h', deoarece după regula paragenezei solidificarea trebuie să se termine în e_1. Cu consumarea lichidului h' echilibrul sistemului devine monovariant și solidificarea continuă ca într-un sistem binar elementar. De la t°_h la $t^\circ_{e_1}$ se depun în continuare cristale A_mB_n, iar la temperatura $t^\circ_{e_1}$, cînd topitura are compoziția e_1, alături de A_mB_n și cristale A pînă la solidificarea completă a sistemului.

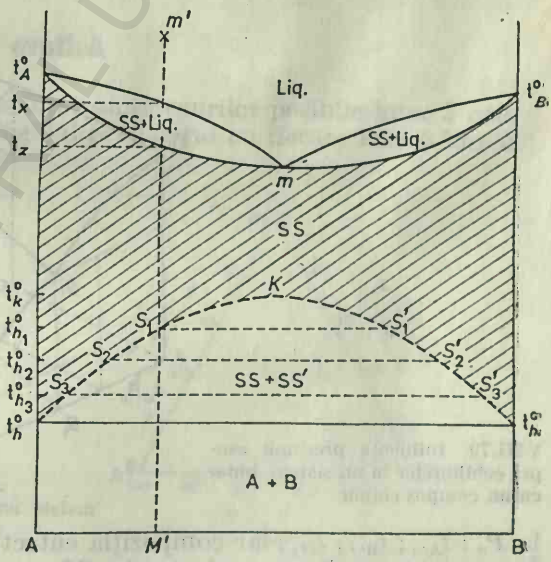
La o răcire mai rapidă, cînd procesele de difuzie sînt mult îngreunate, cristalizarea însă încă posibilă, fiecare lichid h și h' poate „cristaliza independent". În acest caz topitura „h" își termină solidificarea în e_1 și se supune regulilor paragenezei I, iar topitura h' își termină solidificarea în e_2 (parageneza II). După încheierea procesului de solidificare sistemul este format, în acest caz, din 3 feluri de cristale: A, B și A_mB_n.

VIII.2.8.2. Sisteme binare cu soluții solide nemiscibile

În fig. VIII.77 se prezintă diagrama de stare a unui sistem binar A—B cu izomorfie continuă, izomorfie care este condiționată de temperatură. Sistemul prezintă o singură soluție solidă doar în zona hașurată a diagramei.

Ca exemplu se dă procesul de răcire a topiturii m' (M'). Ea se solidifică în intervalul de temperatură de la $t^\circ_x - t^\circ_z$. La încheierea solidificării sistemul este format dintr-un singur fel de cristale mixte de tipul SS cu o compoziție M'.

La răcirea sistemului în continuare, la atingerea temperaturii $t^\circ_{h_1}$, cristalele SS încep un proces de dezamestecare cu formarea a două tipuri



VIII.77. Diagrama de faze a unui sistem binar cu izomorfie și soluții solide nemiscibile.

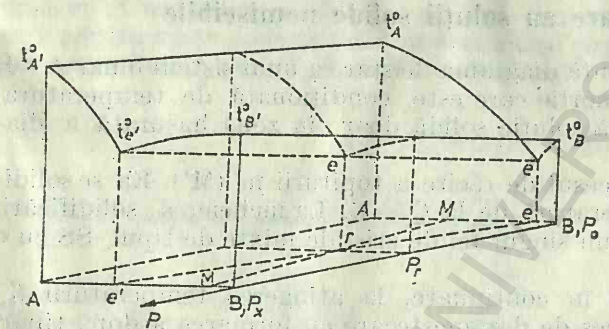
de cristale (SS și SS'), unele mai bogate în A și mai sărace în B și invers. La atingerea temperaturii $t^\circ_{h_3}$ de exemplu, sistemul este format din cristale mixte SS cu compoziția S_3 și SS' cu compoziția S'_3. Cu coborîrea temperaturii procesul de dezamestecare al cristalelor devine tot mai pregnant,

ca în final, la atingerea temperaturii t_h, sistemul să fie format numai din cristale A și B într-un raport cantitativ care este dat de compoziția M' a sistemului.

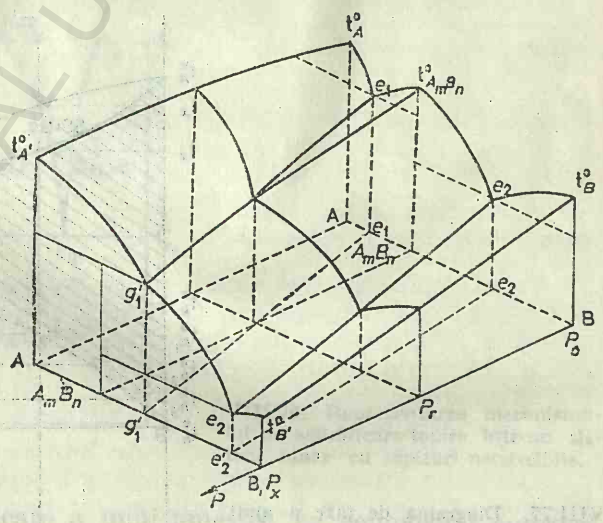
VIII.2.9. Influența presiunii asupra echilibrelor termice ale sistemelor binare

În sistemele binare, sub influența presiunii se modifică nu numai valorile absolute ale temperaturilor și intervalelor transformărilor de fază (de topire etc.) dar și compoziția punctelor invariante (eutecticelor, peritecticelor) din diagramele de faze.

În diagrama din fig. VIII.78 este prezentat un caz concret. Temperaturile de topire t°_A, t°_B, t°_e, au devenit prin modificarea presiunii de la P_0



VIII.78. Influența presiunii asupra echilibrelor la un sistem binar elementar.



VIII.79. Influența presiunii asupra echilibrelor la un sistem binar cu un compus chimic.

la P_x : $t^\circ_{A'}$; $t^\circ_{B'}$; $t^\circ_{e'}$; iar compoziția eutecticului s-a modificat de la e la e'. În acest caz topitura unui amestec M, care la presiunea normală P_0 cristalizează primar componentul A, la presiunea P_x cristalizează primar componentul B.

În fig. VIII.79 este prezentat un sistem binar cu un compus chimic A_mB_n care la presiune normală P_0 se topește congruent și la presiuni mai mari de P_r, incongruent.

La presiunea normală P_0 sistemul A—B prezintă 2 parageneze: parageneza A—A_mB_n cu eutecticul e_1 și parageneza A_mB_n—B cu eutecticul e_2, curba lichidus fiind $t^\circ_A - e_1 - t^\circ_{A_mB_n} - e_2 - t^\circ_B$.

La presiunea P_x compusul A_mB_n a devenit incongruent, sistemul prezentînd parageneza A—A_mB_n cu peritecticul g'_1 și parageneza A_mB_n—B cu eutecticul e'_2. Curba lichidus a devenit $t^\circ_A - g'_1 - e'_2 - t^\circ_B$. În planul de bază al diagramei s-au dus dreptele care unesc e_1—g'_1 și e_2—e'_2.

Presiunea P_r la care compusul se schimbă din congruent în incongruent se poate determina grafic.

VIII.2.10 Sisteme ternare

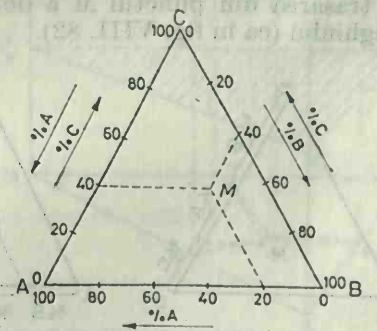
Existența a trei componenți într-un sistem duce desigur la mărirea numărului stărilor de echilibru posibile în sistem deoarece conform regulei fazelor, cu ridicarea numărului de componenți se ridică și numărul fazelor din sistem.

Din regula fazelor (la presiune constantă) $F + V = C + 1$ rezultă că în cazul unui echilibru invariant într-un sistem ternar avem 4 faze în echilibru, la unul monovariant 3 faze etc.

Pentru definirea unui echilibru într-un sistem ternar avem la dispoziție (la presiuni constante) 3 variabile independente și anume: temperatura și concentrația a doi componenți x și y; concentrația celui de al 3-lea component fiind determinată de relația: $z = 100 - (x + y)$.

VIII.2.10.1. Reprezentarea grafică

Pentru definirea grafică a tuturor amestecurilor posibile între 3 componenți A, B, C se folosește triunghiul echilateral cu fiecare latură împărțită în 100 de părți (fig. VIII.80).



VIII.80. Reprezentarea grafică a unui sistem ternar.

Pe fiecare latură a triunghiului se marchează conținutul în procente greutate sau molare pentru 2 din cei 3 componenți.

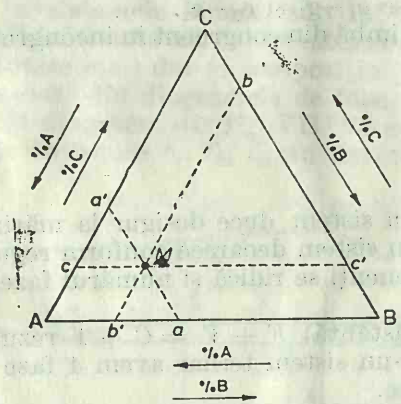
Orice punct situat în interiorul triunghiului reprezintă un amestec ternar.

Orice punct situat pe una din laturile triunghiului reprezintă un amestec binar.

Punctele A, B, C caracterizează sistemele unare A, B și C.

Pentru determinarea compoziției unui amestec ternar M din sistem, se procedează în felul următor (fig. VIII.81).

Prin punctul M se duc trei paralele față de cele trei laturi ale triunghiului care prin intersecțiile lor cu laturile triunghiului dau punctele a, a'; b, b' și c, c' — cu aa' notîndu-se dreapta paralelă cu latura „opusă" punctului A, cu bb' dreapta paralelă cu latura opusă punctului B etc.



VIII.81. Relații cantitative în sistemul ternar elementar.

Rezultă că M este alcătuit din:

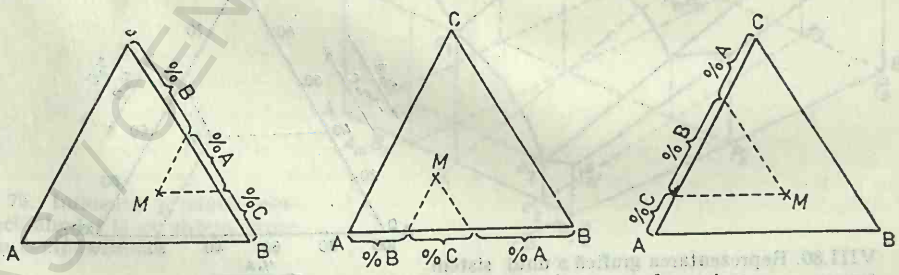
$$a\%\,\mathrm{A} + b\%\mathrm{B} + c\%\mathrm{C}$$

sau, deoarece: $|\mathrm{B}a| = |\mathrm{C}a'|$; $|\mathrm{C}b| = |\mathrm{A}b'|$; $|\mathrm{A}c| = |\mathrm{B}c'|$, din:

$$a'\%\mathrm{A} + b'\%\mathrm{B} + c'\%\mathrm{C}$$

Cum: $a\% + b\% + c\% = 100$, este suficient să se cunoască doar conținutul procentual a doi componenți pentru a afla conținutul celui de al treilea.

Grafic acest lucru permite rezolvarea mai simplă a problemei și anume prin trasarea din punctul M a două drepte paralele cu două laturi ale triunghiului (ca în fig. VIII. 82).



VIII.82. Relații cantitative în sistemul ternar elementar.

Proprietățile fizice ale amestecurilor ternare se reprezintă grafic în spațiu și anume pe ordonata punctului care precizează compoziția amestecului.

Ca și la sistemele binare, modificările de fază în sistemele ternare nu se rezumă numai la procese de topire, cristalizare și transformări polimorfe.

În cadrul lor pot apare și solubilizări în stare solidă a componenților (cristale mixte), formări de compuși ternari sau fenomene de dezamestec în stare solidă și lichidă.

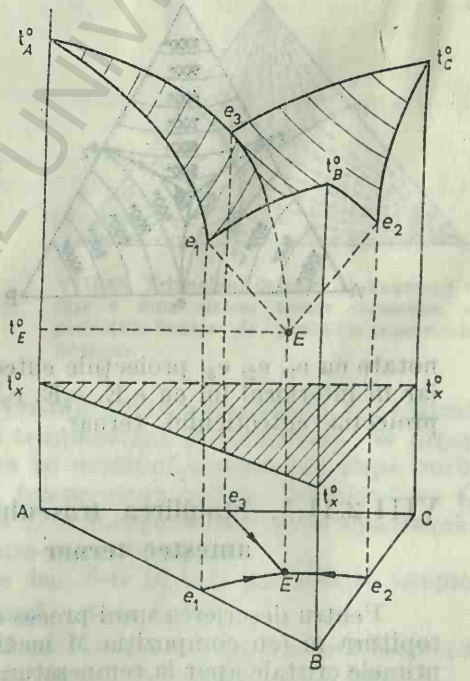
După aceste transformări de fază posibile, sistemele ternare pot fi grupate în următoarele tipuri de bază:

— sisteme ternare elementare
— sisteme ternare cu compuși binari
— sisteme ternare cu compuși ternari
— sisteme ternare complexe cu compuși binari și ternari
— sisteme ternare cu transformări polimorfe
— sisteme ternare cu izomorfie
— sisteme ternare complexe cu izomorfie și transformări polimorfe
— sisteme ternare cu lichide nemiscibile
— sisteme ternare complexe.

VIII.2.11. Sistemul ternar elementar

În fig. VIII.83 este prezentată o diagramă de faze tridimensională a unui sistem ternar elementar.

Componenții sistemului sînt: A, B și C. Ei au temperaturile de topire: t°_A, t°_B și t°_C.



VIII.83. Diagrama spațială de faze a unui sistem ternar elementar.

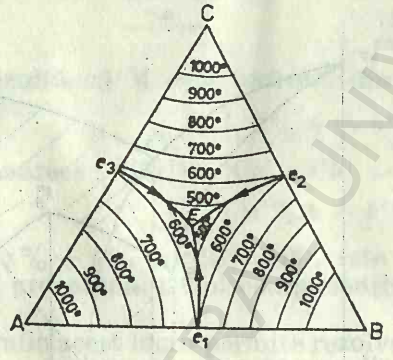
Sistemele binare A—B, B—C și A—C care formează sistemul ternar A—B—C sînt prezentate în diagramă prin suprafețele plane perpendiculare care alcătuiesc cele trei fețe ale prismei diagramei tridimensionale. Temperaturile de topire ale diferitelor amestecuri în cele trei sisteme binare componente A—B, B—C și A—C sînt date de curbele lichidus $t^\circ_A - e_1 - t^\circ_B$; $t^\circ_B - e_2 - t^\circ_C$; $t^\circ_A - e_3 - t^\circ_C$.

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Orice compoziție ternară în care cei trei componenți intră într-o anumită proporție are, dacă este răcită, o temperatură bine determinată la care începe să depună primele cristale. Marcîndu-se aceste temperaturi, pentru toate amestecurile ternare posibile, pe ordonata ridicată în punctul care marchează în interiorul triunghiului de bază compoziția lor, ele se înscriu pe o suprafață învăluitoare care pleacă din vîrfurile t°_A, t°_B și t°_C, este limitată de curbele lichidus ale celor trei sisteme binare și coboară către un punct de minim, E. Această suprafață se numește „suprafață lichidus", este formată din trei „mameloane" care plecînd din t°_A, t°_B și t°_C se intersectează de-a lungul a trei „curbe eutectice" e_1E, e_2E și e_3E care la rîndul lor pleacă din eutecticele binare e_1, e_2, e_3 și coboară către „eutecticul ternar" E. Temperatura de topire t°_E a amestecului ternar E se numește „temperatură eutectică a sistemului ternar".

În diagrama de stare tridimensională fiecare plan paralel cu planul triunghiului de bază marchează un plan izoterm (de exemplu în fig. VIII.83 suprafața haşurată izoterma t°_x). Intersecțiile planelor izoterme cu mameloanele diagramei duc la înscrierea pe aceste mameloane a „curbelor izoterme".

În fig. VII.84, este prezentată proiecția suprafeței lichidus și a izotermelor pe triunghiul de bază a diagramei. Pe laturile triunghiului sînt



VIII.84. Triunghiul de bază al diagramei de faze a unui sistem ternar elementar cu proiecțiile curbelor eutectice și a izotermelor.

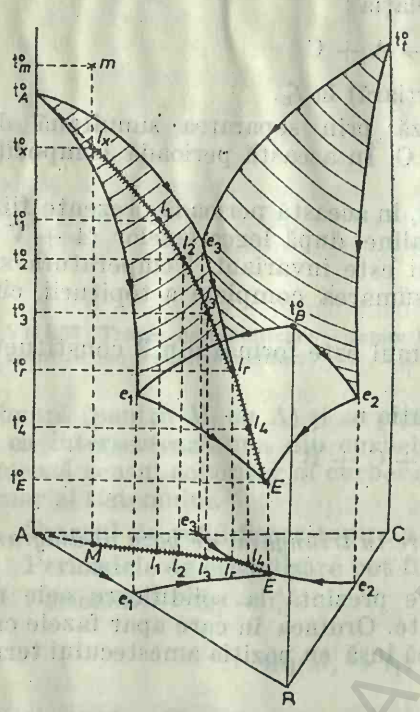
notate cu e_1, e_2, e_3, proiecțiile eutecticelor binare e_1, e_2 și e_3 ale sistemului iar în interiorul lui cu e_1E, e_2E, e_3E proiecțiile curbelor eutectice și cu E proiecția eutecticului ternar.

VIII.2.11.1. Stabilirea traseului de solidificare și topire a unui amestec ternar

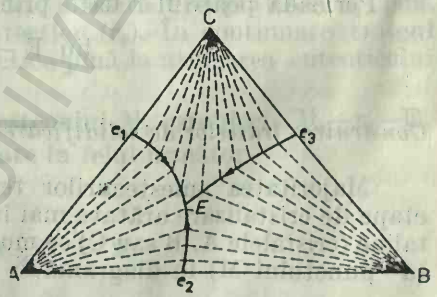
Pentru descrierea unui proces de solidificare este dată în fig. VIII.85 topitura m (cu compoziția M încălzită la temperatura t°_m). La răcirea ei primele cristale apar la temperatura t°_x, precizată de punctul de intersecție l_x al ordonatei amestecului M cu suprafața lichidus al diagramei. Primele cristale care apar în acest caz sînt cristale ale componentului A. Prin depunerea lor topitura devine tot mai săracă în componentul A modificîndu-și compoziția după curba $M - l_r$ dată de „linia de pantă" de pe suprafața lichidus care pornește din t°_A și trece prin punctul l_x.

Trebuie precizat că din t°_A, t°_B și t°_C pornesc radial o infinitate de linii de pantă care, proiectate pe triunghiul de bază, sînt drepte ce pornesc din A, B și C și merg pînă la atingerea curbelor eutectice (fig. VIII.86).

Coborîndu-se temperatura la t°_2, după stabilirea echilibrului, sistemul este format din cristale A și „topitura L_2". La temperatura t°_r topitura are compoziția L_r. La această temperatură traseul atinge curba eutectică



VIII.85. Reprezentarea mecanismului de solidificare-topire într-un sistem ternar elementar.



VIII.86. Triunghiul de bază al diagramei de faze a unui sistem ternar elementar cu proiecțiile liniilor de pantă ale suprafețelor liquidus.

e_3E și încep să se depună alături de cristale ale componentului A și cristale ale componentului C. Coborîndu-se temperatura în continuare se depun simultan cristale A + C iar topitura își modifică compoziția după curba eutectică e_3E de la L_r la E. Cînd temperatura atinge temperatura t°_E, lichidul are compoziția eutecticului E și începe cristalizarea simultană a cristalelor A, C și B pînă ce topitura se consumă.

Solidificarea amestecului M are loc deci în trei perioade și anume:

Perioada 1 (de cristalizare primară): de la t°_x la t°_r.

În această perioadă din topitură se depune un singur fel de cristale (A) iar topitura își schimbă compoziția în timpul solidificării de la M la L_r.

Din punct de vedere termodinamic, în această perioadă, prezente fiind 2 faze: o fază lichidă și o fază solidă, după legea fazelor ($2 + V = 3 + 1$; $V = 2$) echilibrul sistemului este divariant.

Perioada poate fi redată prin relația:

$$\text{liq}\ (M \rightarrow L_r) \rightarrow A$$

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Perioada a 2-a (de cristalizare secundară): de la t_r° la t_E°.

În această perioadă cristalizează concomitent din topitură cristale A și C iar topitura își modifică compoziția în timpul solidificării de la L_r la E.

În această perioadă fiind în echilibru 3 faze: două faze solide și o fază lichidă, echilibrul sistemului este monovariant ($3 + V = 3 + 1$; $V = 1$).

Perioada poate fi redată prin relația:

$$liq(L_r \rightarrow E) \rightarrow A + C$$

Perioada a 3-a (de cristalizare terțiară) la t_E°.

Această perioadă se caracterizează prin separarea simultană din lichid a trei faze cristaline: A + B + C. În această perioadă compoziția lichidului rămîne neschimbată.

Din punct de vedere termodinamic, în această perioadă prezente fiind 4 faze: o fază lichidă și trei faze cristaline, după legea fazelor ($4 + V = 3 + 1$; $V = 0$) echilibrul sistemului este invariant. Temperatura sistemului rămîne constantă pînă la consumarea completă a topiturii, cînd masa este complet solidificată.

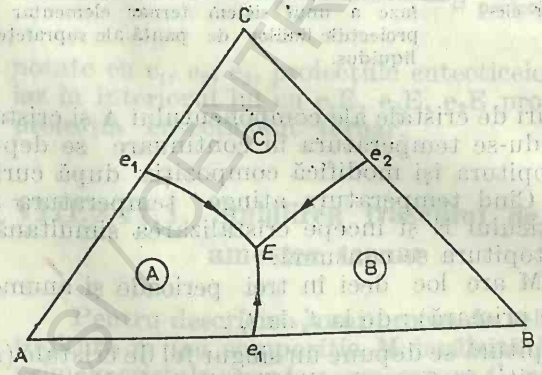
După terminarea solidificării sistemul este format din 3 constituenți cristalini: A + B + C.

Perioada poate fi redată prin relația:

$$liq\ E \rightarrow A + C + B$$

Construirea traseelor de solidificare-topire în triunghiul de bază al diagramei

Majoritatea amestecurilor ternare prezintă la solidificare cele trei etape de cristalizare arătate mai înainte. Ordinea în care apar fazele cristaline (cristalele A, B sau C) se modifică însă cu poziția amestecului ternar (a punctului M) în diagramă.



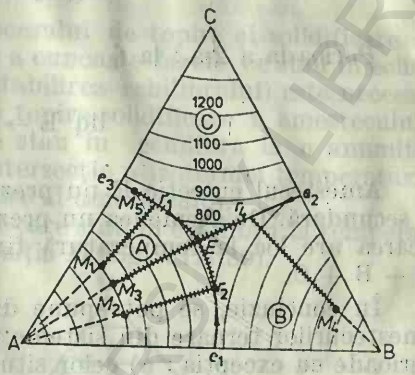
VIII.87. Cîmpurile de cristalizare primară într-un sistem ternar elementar.

Triunghiul de bază al diagramei sistemelor ternare elementare este împărțit de proiecția curbelor eutectice în 3 „cîmpuri de cristalizare primară" (fig. VIII.87).

După cum amestecul ternar se încadrează în cîmpul de cristalizare primară a componentului A, B sau C, solidificarea topiturii începe cu depunerea primară a cristalelor A, B sau C.

Pentru urmărirea etapelor de solidificare se construiește „traseul de solidificare-topire" după cum urmează.

În diagramă (fig. VIII.88) se fixează punctul care definește compoziția amestecului (M_1, M_2, M_3, M_4, M_5), se unește apoi acest punct (de exemplu M_1) cu vîrful triunghiului care corespunde componentului cu cristalizare



VIII.88. Trasee de solidificare — topire într-un sistem ternar elementar.

primară (pentru M_1 cu A) și se prelungește această dreaptă ($A—M_1$) pînă ce ea intersectează una din curbele eutectice (r_1). În continuare traseul urmează sensul coborîtor al curbei eutectice pînă la atingerea eutecticului ternar al sistemului.

Traseul de solidificare-topire a amestecului M_1 este deci: $M_1—r_1—E$.

Perioadele de cristalizare pot fi redate în felul următor

Perioada I: $t^\circ_{M_1} — t^\circ_{r_1}$

$$\text{liq}(M_1 \rightarrow r_1) \rightarrow A \quad (V = 2)$$

Perioada a II-a: $t^\circ_{r_1} — t_E$

$$\text{liq}(r_1 \rightarrow E) \rightarrow A + C \quad (V = 1)$$

Perioada a III-a: t_E

$$\text{liq } E \rightarrow A + C + B \quad (V = 0)$$

Tot în trei perioade, dar cu o altă ordine de depunere a componenților sistemului, are loc și solidificarea topiturilor M_2 și M_4.

Pentru topitura cu compoziția M_4 de exemplu, în perioada 1 ($t^\circ_{M_4} \rightarrow t^\circ_{r_4}$) se depun cristale B; în perioada a 2-a ($t^\circ_{r_4} \rightarrow t^\circ_E$) cristalele B + C; iar în perioada a 3-a (t°_E) ca și la amestecul M_1 cristale B + C + A. În timpul solidificării topitura își modifică compoziția după traseul de topire: $M_4 — r_4 — E$.

Nu toate amestecurile se solidifică însă în trei perioade.

După poziția amestecului în diagramă, solidificarea poate fi lipsită de perioada de cristalizare primară, secundară sau de ambele perioade (primară și secundară).

Solidificarea amestecului M_5, de exemplu, fiind situat pe o curbă eutectică (e_3E) este lipsită de perioada primară de cristalizare. Solidifi-

carea topiturii M_5 începe la temperatura $t^\circ_{M_5}$ cu depunerea concomitentă a cristalelor A + C.

Perioada 1 : $t^\circ_{M_5} \rightarrow t^\circ_E$

$$liq(M_5 \rightarrow E) \rightarrow A + C$$

Perioada a 2-a : la t°_E

$$liq\ E \rightarrow A + C + B$$

Amestecul eutectic E nu prezintă perioadele de cristalizare primară și secundară. De asemenea nu prezintă un interval de solidificare; solidificarea are loc la temperatură fixă : t°_E, la care cristalizează simultan A + B + C.

În concluzie, se pot spune deci următoarele : în general topiturile amestecurilor ternare din sisteme ternare elementare se solidifică în trei perioade cu excepția : a) celor situate pe o curbă eutectică care sînt lipsite de o perioadă de cristalizare primară ; b) celor situate pe dreptele ce unesc vîrfurile diagramei A, B și C cu eutecticul ternar al sistemului E, care sînt lipsite de perioada cristalizării secundare ; c) amestecului eutectic E, care este lipsit atît de etapa primară cît și de cea secundară de cristalizare, solidificîndu-se la o temperatură fixă (t°_E) cu cristalizarea concomitentă a celor trei componenți.

„Topirea" unui amestec ternar comportă, de asemenea, pentru majoritatea amestecurilor, trei perioade. Excepție fac și aici : amestecurile situate pe una din curbele eutectice sau dreptele ce unesc punctele A, B și C cu eutecticul ternar E, care se topesc în două perioade ; și amestecul E care se topește la o temperatură constantă (t°_E).

Ca exemplu pentru un proces de topire este descrisă în continuare topirea amestecului cu compoziția M_1 (fig. VIII.88).

Aflîndu-se în stare solidă, prin încălzirea sistemului topirea lui începe odată cu atingerea temperaturii t°_E.

Perioada 1 : la t°_E

Topitura ce apare are compoziția E. Nu întreaga cantitate de amestec intră în topire, ci numai o parte, și anume : componentul B, care antrenează și părți alicote A și C într-o proporție dată de eutecticul E. Prezente fiind patru faze (cristale A + B + C și topitura E) echilibrul sistemului este invariant ; temperatura rămîne constantă, pînă la dispariția unei faze solide care este în acest caz faza cristalină a componentului B deoarece, după traseul de topire-solidificare, avem în echilibru în perioada a 2-a de topire numai cristale A + C și o topitură. În tot timpul perioadei 1 topitura nu-și schimbă compoziția E.

Perioada a 2-a : de la $t^\circ_E \rightarrow t^\circ_{r_1}$

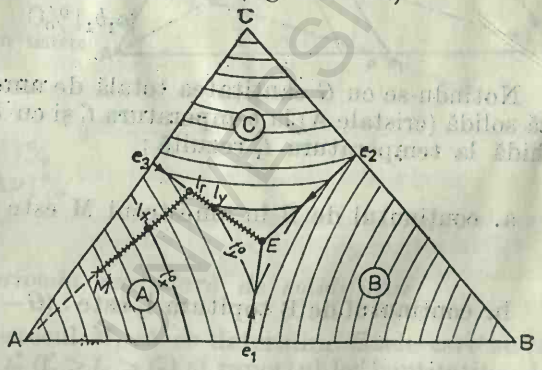
Odată cu epuizarea fazei cristaline B, echilibrul sistemului devine monovariant și temperatura începe să crească din nou. Pe măsură ce temperatura crește, topitura își modifică compoziția după traseul de topire prin topirea de noi cantități de A + C. Perioada a 2-a se termină odată cu atingerea temperaturii $t^\circ_{r_1}$ cînd topitura are compoziția r_1 și toată cantitatea componentului C a intrat în topitură.

Perioada a 3-a : de la $t^\circ_{r_1} \rightarrow t^\circ_{M_1}$

În această perioadă sînt în echilibru doar topitura și cristalele A, care prin ridicarea temperaturii se consumă tot mai mult, modificînd compoziția topiturii după traseul de topire de la r_1 și M_1. La atingerea temperaturii $t^\circ_{M_1}$ sistemul este format numai dintr-o fază lichidă cu compoziția amestecului inițial M_1.

Din cele arătate, la descrierea procesului de topire și solidificare a amestecurilor ternare, rezultă că pentru a cunoaște fazele ce stau în echilibru la o temperatură anumită (după stabilirea echilibrului) este necesar în primul rînd construirea traseului de topire-solidificare a amestecului. Cunoscîndu-se acest traseu, fazele care stau în echilibru la o anumită temperatură sînt date de punctul de intersecție a izotermei temperaturii respective cu traseul de topire-solidificare al amestecului.

Un exemplu : Să se determine fazele care stau în echilibru la temperaturile t°_x și t°_y pentru amestecul cu compoziția M (fig. VIII.89).

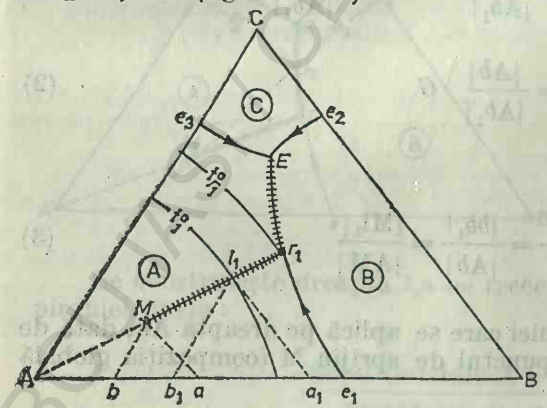


VIII.89. Stabilirea unui echilibru termic într-un sistem ternar elementar.

La temperatura t°_x, sistemul este format din : cristale A și o topitură cu compoziția l_x ; la temperatura t°_y, sistemul este format din : cristale A + C și o topitură cu compoziția l_y.

VIII.2.11.2. Relații cantitative

Pentru stabilirea relațiilor cantitative în sistemele ternare se aplică regula pîrghiei ca și în sistemele binare. Ca exemplu este dat amestecul cu compoziția M (fig. VIII.90).



VIII.90. Relații cantitative într-un sistem ternar elementar.

a. *Relații cantitative în perioada primară de solidificare*

Problemă : Pornindu-se de la amestecul cu compoziția M, să se determine fazele care stau în echilibru la temperatura t_1 ($t^\circ_M > t^\circ_1 > t^\circ_{t_1}$) și raportul cantitativ în care coexistă.

După traseul de topire-solidificare a amestecului M, la temperatura t°_1 stau în echilibru două faze : cristale A + topitură cu compoziția l_1.

Compoziția amestecului M : $|Ba|$ % A
$|Ab|$ % B
$|ab|$ % C

Compoziția topiturii l_1 : $|Ba_1|$ % A
$|Ab_1|$ % B
$|a_1b_1|$ % C

Notîndu-se cu G cantitatea totală de amestec M ; cu S cantitatea de fază solidă (cristale A) la temperatura t°_1 și cu $L = G - S$ cantitatea de fază lichidă la temperatura t°_1 rezultă :

a. conținutul de B în amestecul M este : $G\dfrac{|Ab|}{100}$

b. conținutul de B topitura l_1 este : $(G - S)\dfrac{|Ab_1|}{100}$

Cum în această perioadă toată cantitatea de B din amestecul M se găsește în topitură, rezultă că :

$$G\frac{|Ab|}{100} = (G - S)\frac{|Ab_1|}{100}$$

de unde :

$$\text{solid (cristale A)} = S = \frac{|Ab_1| - |Ab|}{|Ab_1|} \cdot G = \frac{|bb_1|}{|Ab_1|} \cdot G \qquad (1)$$

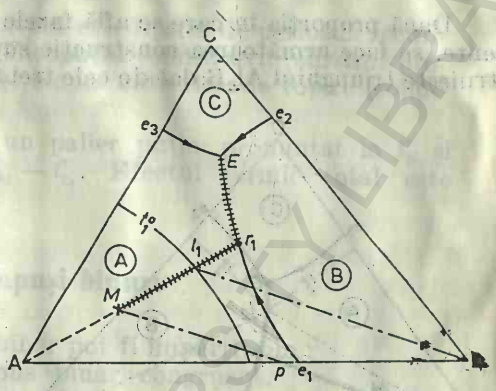
$$\text{lichid (topitura } l_1) = G - S = \frac{|Ab|}{|Ab_1|} \cdot G \qquad (2)$$

iar raportul lor cantitativ :

$$\frac{S}{G - S} = \frac{|bb_1|}{|Ab|} = \frac{|Ml_1|}{|AM|} \qquad (3)$$

Relația (3) confirmă regula pîrghiei care se aplică pe dreapta Al_1, dată de cele două faze în echilibru, cu punctul de sprijin M (compoziția globală a sistemului).

Pentru exprimarea proporției fazelor, se transpune raportul $|AM| : |Ml_1|$ pe latura AB a triunghiului, ducîndu-se din punctul M o dreaptă paralelă cu dreapta l_1B (fig. VIII 91).



VIII.91. Relații cantitative într-un sistem ternar elementar.

În acest caz:

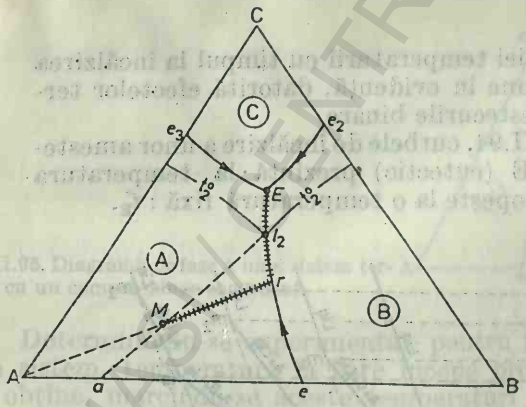
solid (cristale A): $|pB|\%$

lichid (topitura l_1): $|Ap|\%$

b. *Relații cantitative în perioada secundară de solidificare*

Problemă: Pentru amestecul M, să se determine fazele care se află în echilibru la temperatura $t°_2$ ($t°_r > t_2 > t°_E$) și raportul lor cantitativ.

După traseul de topire-solidificare a amestecului M, la temperatura $t°_2$ sînt în echilibru 3 faze: cristale A + cristale B + topitura cu compoziția l_2.



VIII.92. Relații cantitative într-un sistem ternar elementar.

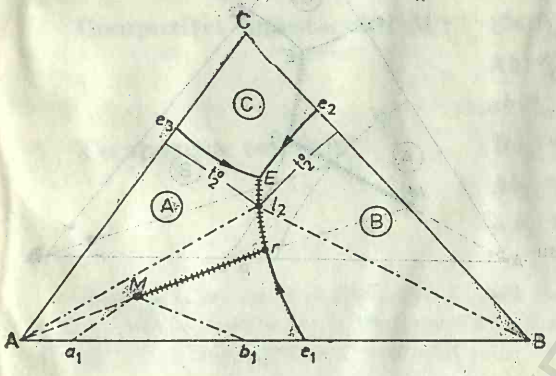
Se construiește dreapta l_2a ce trece prin punctul M. Conform regulii pîrghiei avem:

$$\frac{\text{Solid (cristale A + B)}}{\text{Lichid (topitură)}} = \frac{|Ml_2|}{|aM|}$$

respectiv :

$$\frac{\text{Cristale A}}{\text{Cristale B}} = \frac{|B a|}{|a A|}$$

Dacă proporția în care se află fazele trebuie exprimată direct în procente, se face următoarea construcție suplimentară (fig. VIII.93). Se construiește triunghiul Al_2B dat de cele trei faze în echilibru. Din punctul M



VIII.93. Relații cantitative într-un sistem ternar elementar.

(compoziția globală a sistemului) se construiesc două paralele la laturile l_2A și l_2B ale triunghiului Al_2B.

În acest caz:

Cristale A = $|b_1B|$%

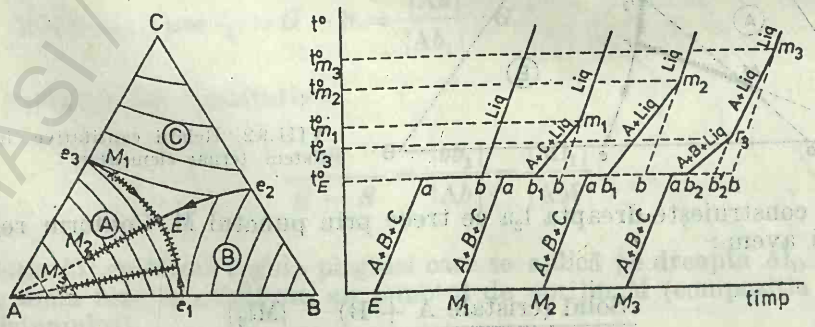
Cristale B = $|Aa_1)|$%

Topitura l_2 = $|a_1b_1|$%

VIII.2.11.3. Efectele termice la solidificarea și topirea unui sistem ternar

Reprezentarea grafică a variației temperaturii cu timpul la încălzirea sau răcirea unui amestec ternar pune în evidență, datorită efectelor termice, paliere și inflexiuni ca și amestecurile binare.

Ca exemplu sînt date în fig. VIII.94, curbele de încălzire a unor amestecuri ternare. Curba amestecului E (eutectic) prezintă la temperatura $t°_E$ un palier pronunțat, $a-b$. El se topește la o temperatură fixă : $t°_E$.



VIII.94. Efecte termice într-un sistem ternar elementar.

Curba amestecului M_1 prezintă la t°_E un palier mai puțin pronunțat $a - b_1$ și o inflexiune la temperatura $t^\circ_{m_1}$. Efectul termic total este $|ab_1| + |b_1b|$.

Curba amestecului M_2, a cărui topitură este lipsită de perioada secundară de solidificare, pune în evidență începutul solidificării (sfîrșitul procesului de topire) la temperatura t_{m_2} și etapa eutectică de topire (solidificare).

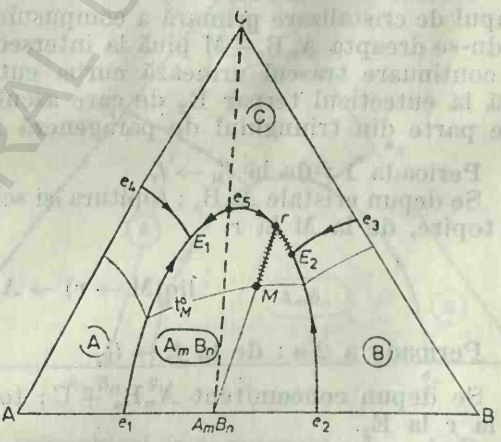
Curba amestecului M_3 prezintă un palier puțin pronunțat la t°_E și două inflexiuni: la temperatura $t^\circ_{m_3} - t^\circ_{r_3}$. Efectul termic total este $|ab_2| + |b_2b'_2| + |b'_2b|$.

VIII.2.12. Sisteme ternare cu compuși binari

Sistemele ternare cu un compus binar pot fi împărțite în :
a) Sisteme ternare cu un compus binar congruent.
b) Sisteme ternare cu un compus binar incongruent.

VIII.2.12.1. Sistemul ternar cu un compus binar congruent

În fig. VIII.95 este redat triunghiul de bază al unui sistem ternar A—B — C, în care componenții A și B formează un compus binar congruent : A_mB_n.



VIII.95. Diagrama de faze a unui sistem ternar cu un compus binar congruent.

Determinîndu-se experimental, pentru fiecare amestec ternar posibil din sistem, temperatura la care începe procesul solidificării topiturilor, se obține, marcîndu-se aceste temperaturi pe ordonatele amestecurilor, o suprafață lichidus formată din mai multe mameloane. Ea are patru maxime în t°_A, t°_B, t°_C și $t^\circ_{A_mB_n}$ precum și două puncte de minim date de cele două amestecuri ternare E_1 și E_2.

Sistemul A—B—C este format din 4 sisteme binare componente :
— sistemul binar A—B cu două cîmpuri de parageneză : $A - A_mB_n$ și $A_mB_n - B$ și două eutectice binare e_1 și e_2 ;
— sistemul binar B—C cu eutecticul binar e_3 ;

— sistemul binar A—C cu eutecticul binar e_4;
— sistemul binar A_mB_n—C cu eutecticul binar e_5.

Sistemul A—B—C se împarte în două subsisteme ternare elementare:
— sistemul A—A_mB_n—C cu eutecticul ternar E_1;
— sistemul B—A_mB_n—C cu eutecticul ternar E_2.

Triunghiurile A—A_mB_n—C și B—A_mB_n—C se numesc „triunghiuri de parageneză". Fiecare triunghi de parageneză are un eutectic ternar. Masele cuprinse în fiecare din triunghiurile de parageneză respectă următoarele reguli:

—Toate amestecurile dintr-un triunghi de parageneză încep topirea respectiv sfîrșesc solidificarea la temperatura eutecticului paragenezei respective.

— Amestecurile cuprinse în sistemul binar care sînt formate din trei componenți ascultă de eutecticul binar respectiv și au ca constituenți de solidificare cei doi componenți ai sistemului binar din care fac parte. De exemplu: amestecurile de pe dreapta A_mB_n—C (fig. VIII.95) încep topirea respectiv sfîrșesc solidificarea la $t^\circ_{e_5}$ și au ca componenți finali de solidificare A_mB_n și C.

— Aplicațiile calitative, traseul de solidificare-topire precum și aplicațiile cantitative precizate în cazul sistemului ternar elementar sînt valabile aici pentru fiecare subsistem (parageneză) în parte.

Mecanismul solidificării pentru amestecul M

Traseul de solidificare-topire a amestecului M (fig. VIII.95) situat în cîmpul de cristalizare primară a compusului A_mB_n se construiește prelungindu-se dreapta A_mB_n—M pînă la intersecția ei cu o curbă eutectică (r). În continuare traseul urmează curba eutectică, în sensul ei coborîtor, pînă la eutecticul ternar E_2 de care ascultă amestecul M (amestecul M face parte din triunghiul de parageneză B—A_mB_n—C).

Perioada 1: de la $t^\circ_M \rightarrow t^\circ_r$

Se depun cristale A_mB_n; topitura își schimbă compoziția, după traseul de topire, de la M la r.

$$\text{liq}(M \rightarrow r) \rightarrow A_mB_n$$

Perioada a 2-a: de la $t^\circ_r \rightarrow t^\circ_{E_2}$

Se depun concomitent $A_mB_n + C$; topitura își schimbă compoziția de la r la E_2.

$$\text{liq}(r \rightarrow E_2) \rightarrow A_mB_n + C$$

Perioada a 3-a: la t°_E

La atingerea temperaturii $t^\circ_{E_2}$ alături de A_mB_n și C încep să se depună și cristale B. Echilibrul sistemului este invariant ($4 + V = 3 + 1$, $V = 0$), temperatura rămîne constantă pînă la dispariția fazei lichide, deci pînă la solidificarea completă a sistemului.

După solidificare sistemul este format din cristale A_mB_n, C și B respectîndu-se regula paragenezei.

VIII.2.12.2. Sistemul ternar cu un compus binar incongruent

În cadrul acestor sisteme se deosebesc:

— Sisteme ternare cu un compus binar incongruent, cînd unul din cîmpurile de parageneză nu are eutectic.

— Sisteme ternare cu un compus binar incongruent, cînd ambele cîmpuri de parageneză au eutectice ternare.

— Sisteme ternare cu un compus binar congruent în sistemul binar și incongruent în sistemul ternar.

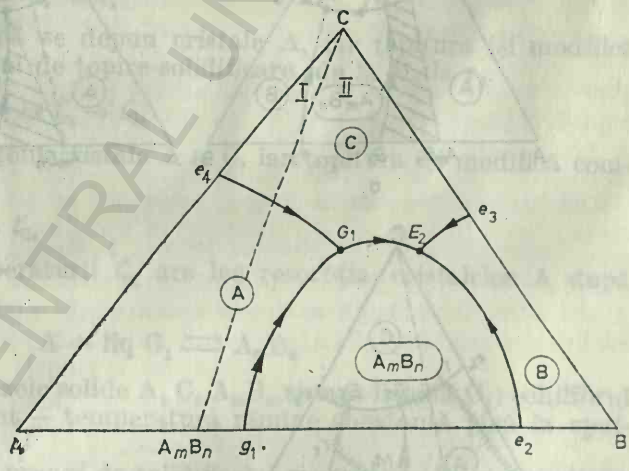
— Sisteme ternare cu un compus binar incongruent în faza solidă.

VIII.2.12.2.1. Sistemul ternar cu un compus binar incongruent, cînd unul din cîmpurile de parageneză nu are eutectic

Un exemplu al unui triunghi de bază pentru un astfel de sistem este arătat în fig. VIII.96.

În sistemul A—B—C, din diagrama dată, există un compus binar A_mB_n cu o topire incongruentă după reacția:

$$A_mB_n \overset{t^\circ_{g_1}}{\rightleftharpoons} A + \text{liq } g_1$$



VIII.96. Diagrama de faze a unui sistem ternar cu un compus binar care se topește incongruent.

Sistemul se împarte în două triunghiuri de parageneză: A — A_mB_n — C și A_mB_n — B — C. Unul din cîmpurile de parageneză nu are un eutectic ternar. Sistemul A—A_mB_n—C, lipsit de un eutectic ternar, poartă numele de „pseudo-sistem ternar".

Suprafața lichidus a diagramei de stare spațială are 3 maxime în A, B, C și un singur minim ternar în E_2. Peritecticul ternar G_1 nu este un punct de minim ci doar un punct de inflexiune de-a lungul curbei e_4—E_2.

Eutecticele binare e_2, e_3 și e_4 sînt originile curbelor eutectice: e_2E_2, l_3E_2 și e_4E_2. Peritecticul binar g_1 este originea „curbei peritectice" sau de

„resorbție" : g_1G_1, a cărui sens coborîtor se indică în mod convențional cu o săgeată dublă. Curba peritectică și cele eutectice delimitează compartimentele de cristalizare primară pentru A, B, C și A_mB_n.

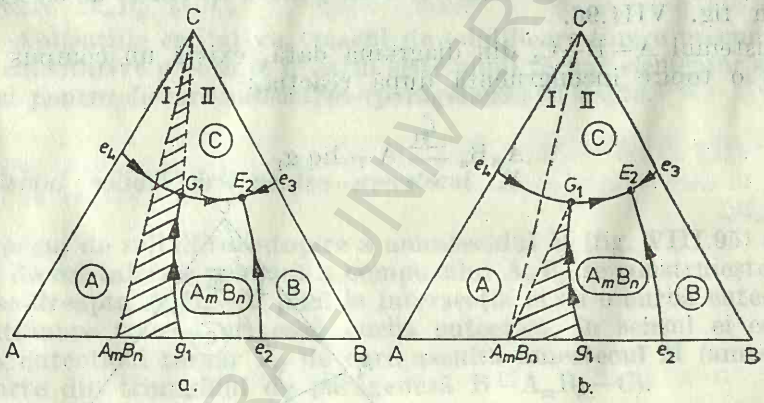
— Amestecurile din cîmpul de parageneză $A—A_mB_n—C$ care este lipsit de un eutectic ternar propriu încep topirea respectiv sfîrșesc solidificarea la temperatura $t°_{G_1}$ a peritecticului ternar G_1 din cîmpul învecinat, iar cele din cîmpul de parageneză $A_mB_n—B—C$ la temperatura eutecticului ternar E_2.

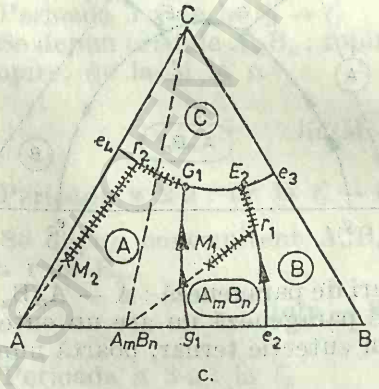
— După solidificare, amestecurile din cîmpul de parageneză $A—A_mB_n—C$ au ca constituenți cristalini : A, A_mB_n și C iar cele din cîmpul de parageneză $A_mB_n—B—C$ cristale A_mB_n, B și C.

Mecanismul solidificării : Existența unui peritectic ternar și a unei curbe peritectice fac ca unele amestecuri din aceste sisteme să se solidifice cu o resorbție a cristalelor depuse primar sau secundar, care poate fi parțială sau totală.

— Amestecurile din cîmpul de parageneză $A—A_mB_n—C$ se solidifică cu resorbția parțială a componentului A depus primar sau secundar.

— Amestecurile din cîmpul de parageneză $A_mB_n—B—C$ se împart în două grupe :





VIII.97. Trasee de solidificare într-un sistem ternar cu un compus binar care se topește incongruent.

a. Amestecurile din zona haşurată a cîmpului (fig. VIII.97a), care se solidifică cu o resorbție totală a componentului A depus primar sau secundar.

b. Amestecuri care se solidifică fără resorbție.

În ceea ce privește stabilirea traseelor de solidificare-topire, ea se face după regula generală aplicată în cazul sistemelor ternare, cu excepția amestecurilor situate în zona haşurată a cîmpului A_mB_n—B—C (fig. VIII 97.b) pentru care traseele se stabilesc ca în fig. VIII.98.

Un exemplu de solidificare „fără resorbție" se poate urmări în cazul amestecului M_1 (fig. VIII.97 c).

Perioada 1: de la $t^\circ_{M_1} \rightarrow t^\circ_{r_1}$

În această perioadă se depun cristale $A_m B_n$, iar topitura își modifică compoziția după traseul de solidificare de la M_1 la r_1.

Perioada a 2-a: de la $t^\circ_{r_1} \rightarrow t^\circ_{E_2}$

Se depun concomitent cristale B și A_mB_n, iar topitura își modifică compoziția de la r_1 la E_2.

Perioada a 3-a: la $t^\circ_{E_2}$

Cu atingerea temperaturii $t^\circ_{E_2}$, compoziția topiturii ajunge în E_2 și încep să se depună alături de B și A_mB_n și cristale C. Echilibrul sistemului devine invariant ($4 + V = 3 + 1$; $V = 0$) temperatura rămîne constantă pînă la terminarea solidificării.

După încheierea solidificării sistemul este format din 3 constituenți cristalini A_mB_n, B și C (în conformitate cu regula paragenezei).

Un exemplu de „solidificare cu resorbție parțială" se poate urmări în cazul amestecului M_2 (fig. VIII.97c).

Perioada 1: de la $t^\circ_{M_2} \rightarrow t^\circ_{r_2}$

În această perioadă se depun cristale A, iar topitura își modifică compoziția, după traseul de topire-solidificare, de la M_2 la r_2.

Perioada a 2-a: de la $t^\circ_{r_2} \rightarrow t^\circ_{G_1}$

Se depun concomitent cristale A și C, iar topitura își modifică compoziția de la r_2 la G_1.

Perioada a 3-a: la $t^\circ_{G_1}$

La atingerea temperaturii $t^\circ_{G_1}$ are loc resorbția cristalelor A după reacția:

$$A + \text{liq } G_1 \rightleftharpoons A_mB_n$$

prezente fiind 4 faze (fazele solide A, C, A_mB_n și faza lichidă G_1) echilibrul sistemului este invariant — temperatura rămîne constantă pînă la epuizarea unei faze.

Fiind vorba de un proces de solidificare, reacția are loc de la stînga la dreapta, consumîndu-se atît lichid G_1 cît și cristale A (care se resorb). Cum, după regula paragenezei, solidificarea amestecului M_2 se termină în G_1 iar după solidificare, sistemul va trebui să fie format din A_mB_n, C și A, faza care în mod obligatoriu se va consuma mai repede va fi topitura G_1.

După terminarea solidificării sistemul este format din cristale A_mB_n, C și A (care s-au resorbit doar parțial).

Un exemplu de „solidificare cu resorbție totală" se poate urmări prin amestecul M din fig. VIII.98 (care permite și exemplificarea unui traseu particular).

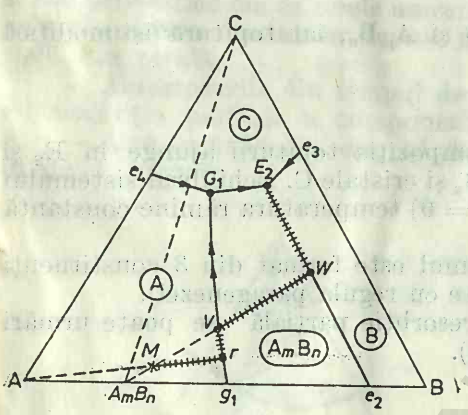
Perioada 1 : de la $t^\circ_M \rightarrow t^\circ_r$

În această perioadă se depun cristale A, iar topitura își modifică compoziția de la M la r.

Perioada a 2-a : de la $t^\circ_r \rightarrow t^\circ_v$

Traseul urmează curba peritectică g_1G_1 de-a lungul căreia are loc resorbția cristalelor A cu formare de A_mB_n după reacția :

$$A + liq(r \rightarrow v) \rightarrow A_mB_n$$



VIII.98. Trasee de solidificare — topire într-un sistem ternar cu un compus binar care se topește incongruent.

Punctul v este dat de intersecția curbei peritectice g_1G_1 cu prelungirea dreptei ce unește punctele A_mB_n cu M. La atingerea temperaturii t^0_v resorbția lui A este totală.

Perioada a 3-a : de la $t^\circ_v \rightarrow t^\circ_w$

Traseul urmează prelungirea dreptei A_mB_n—M—V de la V la W străbătînd zona de cristalizare primară a lui A_mB_n.

În această perioadă se depun deci cristale A_mB_n iar topitura își modifică compoziția de la V la W.

Perioada a 4-a : de la $t^\circ_w \rightarrow t^\circ_{E_2}$

Se depun concomitent cristale A_mB_n și B iar topitura își modifică compoziția după curba eutectică e_2E_2 de la W la E_2.

Perioada a 5-a : la $t^\circ_{E_2}$

La atingerea temperaturii $t^\circ_{E_2}$, cînd topitura are compoziția E_2, încep să se depună simultan cristale A_mB_n, B și C. Echilibrul sistemului este invariant pînă la epuizarea fazei lichide, deci pînă la încheierea procesului de solidificare.

Solidificarea amestecului M se termină deci în E_2; după solidificare sistemul este format din cristale A_mB_n, B și C— regula paragenezei a fost deci respectată.

Ca și în sistemele binare fenomenul de resorbție, care se întîlnește în aceste sisteme, comportă o anumită viteză de reacție. Ea depinde în mare măsură de viscozitatea topiturilor. Cu cît această viscozitate este mai mare, reacția de resorbție este mai anevoioasă, putînd fi complet eliminată în cazul unui tratament termic de răcire rapidă. Pentru aceste răciri deosebim și aici două cazuri distincte:

a. Cazul solidificării fără resorbție, la care topitura peritectică se solidifică formînd o fază sticloasă (răcirea bruscă).

b. Cazul solidificării fără resorbție, la care topitura peritectică cristalizează independent (răcirea moderată).

Fig. VIII.99 ilustrează în mod comparativ influența tratamentului termic aspra solidificării unui amestec M din triunghiul de parageneză $A-A_mB_n-C$ care în cazul unei răciri lente se solidifică cu o resorbție parțială a componentului A depus secundar.

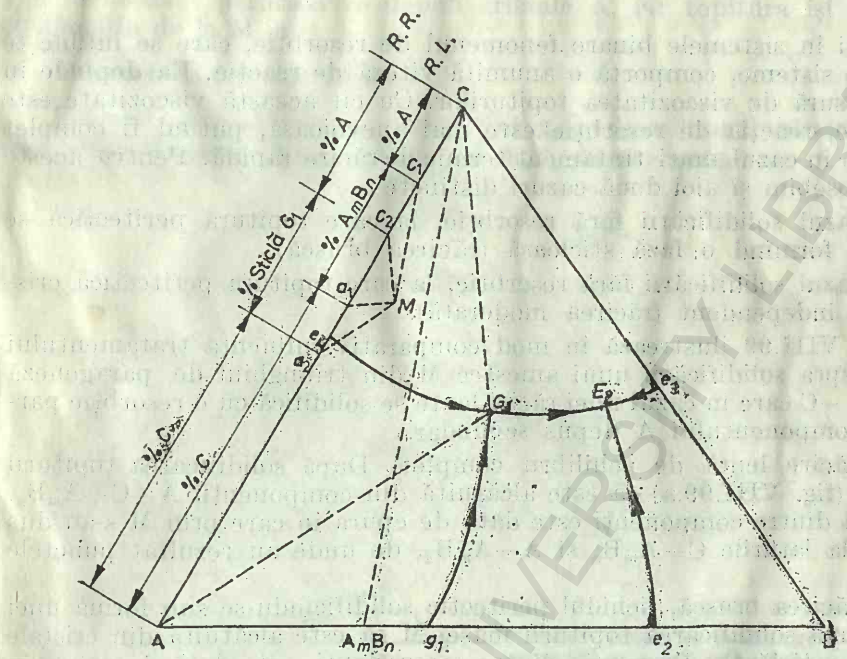
1. Răcire lentă de echilibru complet. După solidificarea topiturii masei M (fig. VIII.99.a) ea este alcătuită din componenții $A+C+A_mB_n$. Proporția dintre componenți este dată de epura în care prin M s-au dus paralele la laturile $C-A_mB_n$ și $A-A_mB_n$, de unde au rezultat punctele c_1 și a_1.

2. Răcirea bruscă, lichidul peritectic solidificîndu-se sub forma unei sticle. După solidificarea topiturii masei M ea este alcătuită din cristale $A+C$ și o sticlă G_1. Proporția dintre componenți este dată de epura în care s-au dus prin M paralele la laturile AG_1 și CG_1, rezultînd punctele c_2 și a_2. Proporția componentului A (ce se resoarbe în mod normal) este în sistemul solidificat, mult mai mare. Dacă componentul care se resoarbe este un component valoros, tratamentul de răcire rapidă constituie o metodă de îmbogățire a produsului în acest component.

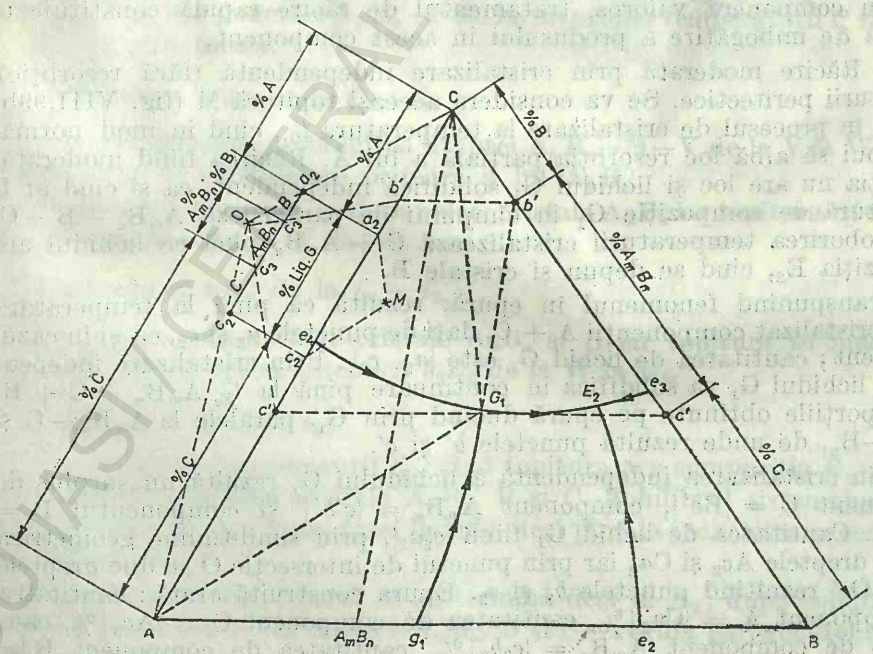
3. Răcire moderată prin cristalizare independentă (fără resorbție) a topiturii peritectice. Se va considera aceeași topitură M (fig. VIII.99b) ajunsă în procesul de cristalizare la temperatura $t°_{G_1}$, cînd în mod normal ar trebui să aibă loc resorbția parțială a lui A. Răcirea fiind moderată, resorbția nu are loc și lichidul G_1 solidifică independent, ca și cînd ar fi o topitură de compoziție G_1 în cîmpului de parageneză $A_mB_n - B - C$. Prin coborîrea temperaturii cristalizează $C + A_mB_n$ pînă ce lichidul are compoziția E_2, cînd se depun și cristale B.

Transpunînd fenomenul în epură, rezultă că pînă la temperatura $t°_{G_1}$ au cristalizat componenții $A + C$, dați de punctele a_2 și c_2, ca și în cazul precedent; cantitatea de lichid G_1 este $|a_2\ c_2|$. Prin cristalizare independentă, lichidul G_1 va solidifica în continuare pînă la $t°_{E_2}$ $A_mB_n + C + B$, în proporțiile obținute pe epură ducînd prin G_1, paralele la $A_mB_n - C$ și $A_mB_n - B_n$, de unde rezultă punctele b' și c'.

Din cristalizarea independentă a lichidului G_1 rezultă un surplus de component $C = |Bc'|$, component $A_mB_n = |c'b'|$ și componentul $B = |cb'|$. Cantitatea de lichid G_1 fiind $|c_2a_2|$, prin similitudine geometrică se duc dreptele Ac_2 și Ca_2 iar prin punctul de intersecție O se duc dreptele Ob' și Oc' rezultînd punctele b_3 și c_3. Epura construită arată: cantitatea de component $A = |Ca_2|\%$, cantitatea de component $C = |Ac_3|\%$, cantitatea de component $A_mB_n = |c_3b_3|\%$, cantitatea de component $B = |b_3a_2|\%$. Se observă că față de răcirea lentă (echilibru complet), prin



VIII.99 a. Tratamente termice la solidificare într-un sistem ternar cu un compus binar care se topește incongruent. R.L. — răcire lentă (cristalizare cu respectarea echilibrelor); R.R. — răcire rapidă (topitura G_1 se transformă în sticlă).



VIII.99 b. Tratamente termice la solidificare într-un sistem ternar cu un compus binar care se topește incongruent. Răcire moderată (topitura G_1 cristalizează independent).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

răcire moderată (cristalizare independentă) proporția componentului care se resoarbe A este mai mare și că proporția componentului incongruent A_mB_n este mai mică. În acest caz produsul are și o cantitate mică de compus B, contrar regulei de parageneză.

Tratamentele termice la sistemele ternare se încadrează în aceleași reguli, analoage cu cele ale sistemelor binare, și anume :

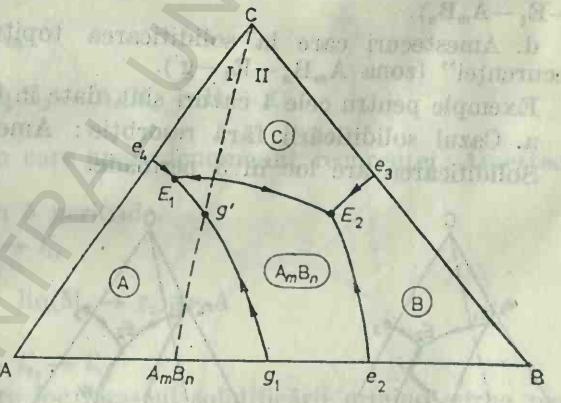
— Prin tratament termic de răcire lentă se avantajează compusul incongruent și se dezavantajează compusul care se resoarbe.

— Prin tratament termic de răcire rapidă sau moderată se avantajează compusul care se resoarbe și se dezavantajează compusul incongruent.

VIII.2.12.2.2. Sistemul ternar cu un compus binar incongruent cînd ambele triunghiuri de parageneză au eutectice ternare

În sistemul ternar A—B—C (fig. VIII.100), există un compus binar A_mB_n cu o topire incongruentă :

$$A_mB_n \overset{t_{g_1}}{\rightleftharpoons} A + \text{liq } g_1$$



VIII.100. Diagrama de faze a unui sistem ternar cu un compus binar incongruent.

Sistemul se împarte în două triunghiuri de parageneză A—A_mB_n—C și A_mB_n—B—C, fiecare dispunînd de un eutectic ternar (E_1 și E_2) propriu.

Suprafața lichidus a sistemului are 4 maxime în A, B, C și A_mB_n și două minime ternare E_1 și E_2.

Peritecticul binar g_1 este originea „curbei peritectice" g_1g' care taie linia de conjuncție în g'.

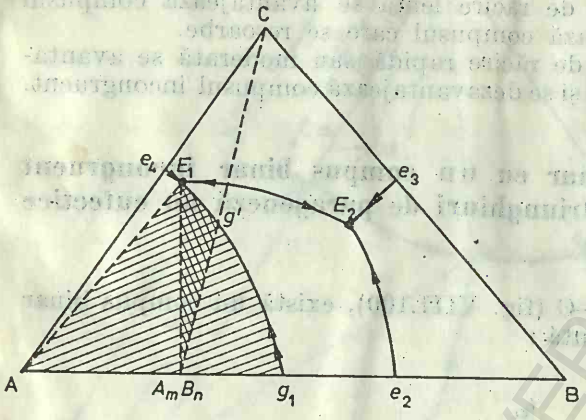
Regula paragenezei : Amestecurile din fiecare triunghi de parageneză încep topirea respectiv sfîrșesc solidificarea la eutecticul ternar din parageneza respectivă. După solidificare, amestecurile din fiecare triunghi de parageneză sînt formate din constituenți cristalini dați de componenții vîrfurilor triunghiului de parageneză din care fac parte.

Prezența unei curbe de resorbție în diagramă face ca și în acest sistem să întîlnim la solidificarea topiturilor unor amestecuri—fenomenul de

resorbție. Astfel din acest punct de vedere amestecurile se împart în (fig. VIII.101):

a. Amestecuri care se solidifică fără resorbție (zona nehașurată).

b. Amestecuri care se solidifică cu resorbție totală (zona hașurată $A_mB_n - g_1 - g'$).



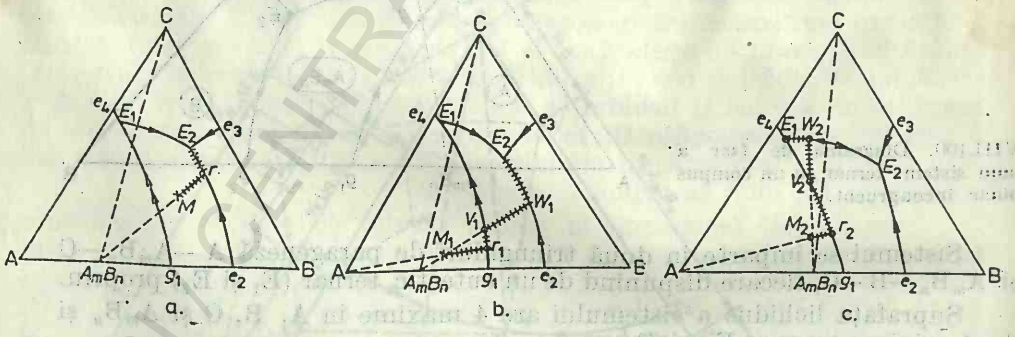
VIII.101. Diagrama de faze a unui sistem ternar cu un compus incongruent (zonele hașurate marchează compozițiile ale căror topituri se solidifică cu resorbție).

c. Amestecuri care se solidifică cu resorbție parțială (zona hașurată $A - E_1 - A_mB_n$).

d. Amestecuri care la solidificarea topiturilor prezintă fenomenul „recurenței" (zona $A_mB_n - E_1 - g'$).

Exemple pentru cele 4 cazuri sînt date în fig. VIII.102.

a. Cazul solidificării fără resorbție: Amestecul M (fig. VIII.102a) Solidificarea are loc în 3 perioade.



VIII.102. Trasee de solidificare — topire într-un sistem ternar cu un compus binar incongruent.

Perioada 1: de la $t^\circ_M \rightarrow t^\circ_r$

$$\text{liq}(M \rightarrow r) \rightarrow A_mB_n$$

Perioada a 2-a: de la $t^\circ_r \rightarrow t^\circ_{E_2}$

$$\text{liq}(r \rightarrow E_2) \rightarrow A_mB_n + B$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Perioada a 3-a: la $t^\circ_{E_2}$

$$\text{liq } E_2 \rightarrow A_mB_n + B + C$$

b. Cazul solidificării cu resorbție totală: Amestecul M_1 (fig. VIII.102b). Solidificarea are loc în cinci perioade

Perioada 1: de la $t^\circ_{M_1} \rightarrow t^\circ_{r_1}$

$$\text{liq}(M_1 \rightarrow r_1) \rightarrow A$$

Perioada a 2-a: de la $t^\circ_{r_1} \rightarrow t^\circ_{v_1}$

$$A + \text{liq}(r_1 \rightarrow v_1) \rightarrow A_mB_n$$

În această etapă are loc resorbția cristalelor A depuse primar.

Perioada a 3-a: de la $t^\circ_{v_1} \rightarrow t^\circ_{w_1}$

$$\text{liq}\ (v_1 \rightarrow w_1) \rightarrow A_mB_n$$

Perioada a 4-a: de la $t^\circ_{w_1} \rightarrow t^\circ_{E_2}$

$$\text{liq}(w_1 \rightarrow E_2) \rightarrow A_mB_n + B$$

Perioada a 5-a: la $t^\circ_{E_2}$

$$\text{liq } E_2 \rightarrow A_mB_n + B + C$$

c. Cazul solidificării în care apare fenomenul recurenței: Amestecul M_2 (fig. VIII.102c).

Solidificarea are loc în 5 perioade.

Perioada 1: de la $t^\circ_{M_2} \rightarrow t^\circ_{r_2}$

$$\text{liq}(M_2 \rightarrow r_2) \rightarrow A$$

Perioada a 2-a: de la $t^\circ_{r_2} \rightarrow t^\circ_{v_2}$

În această perioadă are loc (traseul solidificării urmînd curba peritectică g_1E_1) resorbția cristalelor A după reacția $A + \text{liq} \rightarrow A_mB_n$, care este totală la atingerea temperaturii $t^\circ_{v_2}$.

$$A + \text{liq}(r_2 \rightarrow v_2) \rightarrow A_mB_n$$

Perioada a 3-a: de la $t^\circ_{v_2} \rightarrow t^\circ_{w_2}$

$$\text{liq}(v_2 \rightarrow w_2) \rightarrow A_mB_n$$

Perioada a 4-a: de la $t^\circ_{w_2} \rightarrow t^\circ_{E_1}$

$$\text{liq}(w_2 \rightarrow E_1) \rightarrow A_mB_n + C$$

Perioada a 5-a: la $t^{\bullet}_{E_1}$

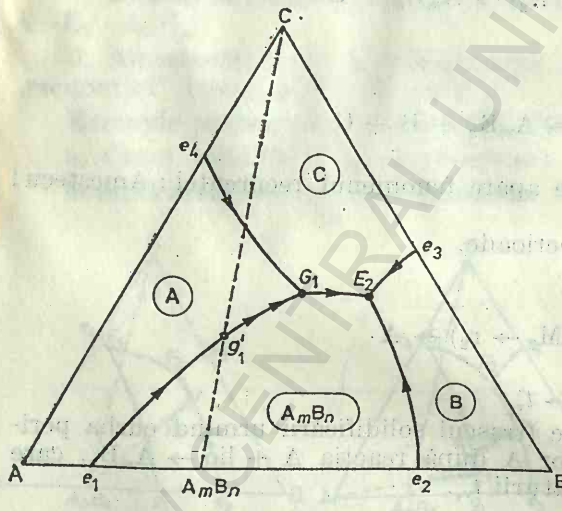
$$\text{liq } E_1 \rightarrow A_mB_n + C + A$$

Cu atingerea eutecticului E_1 cristalizează simultan $A_mB_n + C + A$. Componentul A care a cristalizat primar și a fost resorbit total în perioada a 2-a reapare din nou ca component de cristalizare.

Acest fenomen de reapariție a unui component care depus primar a fost resorbit într-o perioadă a procesului de solidificare se numește „recurența componentului".

VIII.2.12.2.3. Sistemul ternar cu un compus binar congruent în sistemul binar și incongruent în sistemul ternar

Sistemul ternar A—B—C (fig. VIII.103) cuprinde un compus binar A_mB_n congruent în sistemul binar A—B. El este împărțit în două triunghiuri de parageneză A—A_mB_n—C și A_mB_n—B—C. Primul este lipsit de un eutectic ternar; amestecurile lui încep topirea respectiv sfîrșesc solidificarea la temperatura peritecticului ternar G_1 situat în triunghiul de parageneză A_mB_n—B—C ale cărui amestecuri încep topirea respectiv sfîrșesc solidificarea la temperatura eutecticului ternar E_2.



VIII.103. Diagrama de faze a unui sistem ternar cu un compus binar, congruent în cadrul sistemului binar și incongruent în cadrul sistemului ternar.

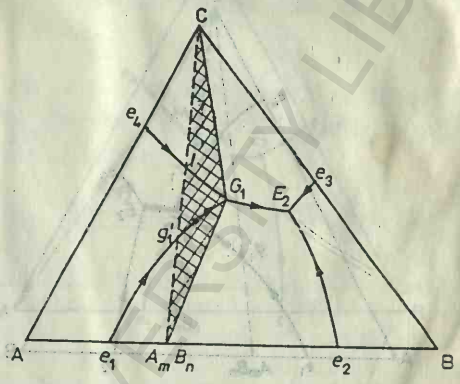
Suprafața lichidus prezintă patru maxime în A, B, C și A_mB_n și un singur minim în E_2. Peritecticul G_1 este doar un punct de inflexiune pe curba eutectică e_4E_2. Curba eutectică e_1G_1 este pe porțiunea g'_1G_1 o curbă de resorbție, A_mB_n fiind incongruent în anumite compoziții ternare, după relația:

$$A_mB_n \rightleftarrows A + \text{liq}$$

Regula paragenezei: Amestecurile din triunghiul de parageneză A—A_mB_n—C încep topirea respectiv sfîrșesc solidificarea la temperatura

peritecticului ternar G_1 iar cele din triunghiul de parageneză A_mB_n —B —C la temperatura eutecticului ternar E_2. După solidificare, amestecurile din fiecare triunghi de parageneză sînt formate din constituenți cristalini dați de componenții din vîrfurile triunghiului de parageneză din care fac parte.

Prezența unei curbe de resorbție în diagrama de stare face ca și aici să întîlnim pentru multe amestecuri fenomenul de resorbție la solidificarea



VIII.104. Zona compozițiilor dintr-un sistem ternar cu un compus binar, congruent în cadrul sistemului binar și incongruent în cadrul sistemului ternar, ale căror topituri se solidifică cu resorbție totală a componentului A, care se depune primar sau secundar.

topiturilor acestora. Din acest punct de vedere amestecurile se împart (fig. VIII.104) în :

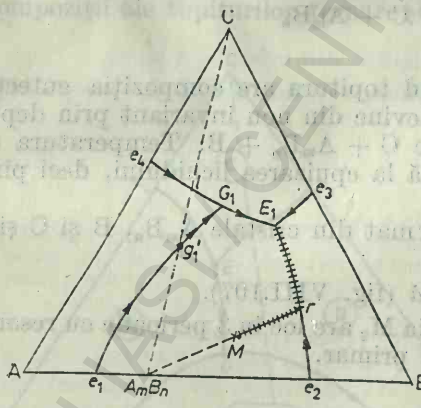
a. Amestecuri care se solidifică fără resorbție (zona nehașurată a triunghiului de parageneză A_mB_n —B —C).

b. Amestecuri care se solidifică cu resorbție totală a componentului A depus primar sau secundar (zona hașurată).

c. Amestecuri care se solidifică cu resorbția parțială (zona triunghiului de parageneză A —A_mB_n —C).

Exemple :

a. *Solidificare fără resorbție* (fig. VIII.105).



VIII.105. Traseu de solidificare fără resorbție într-un sistem ternar cu un compus binar, congruent în cadrul sistemului binar și incongruent în cadrul sistemului ternar.

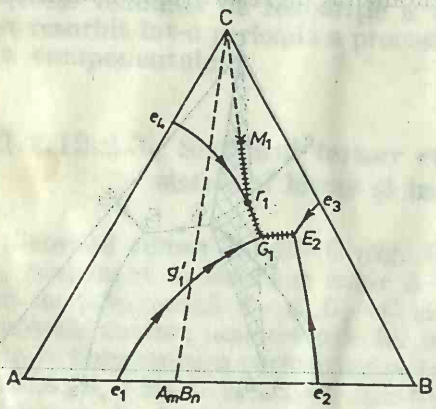
Solidificarea topiturii cu compoziția M începe la temperatura t_M și are loc în trei perioade, ca și în cazul unui amestec ternar dintr-un sistem ternar elementar. După terminarea solidificării sistemul este format din cristale $A_mB_n + B + C$ (componenții triunghiului de parageneză A_mB_n —B —C).

b. *Solidificare cu resorbție totală* (fig. VIII.106).

Solidificarea topiturii M_1 are loc cu resorbția totală a componentului A depus secundar și se realizează în cinci etape.

Perioada 1: de la $t^\circ_{M_1} \rightarrow t^\circ_{r_1}$

$$\text{liq}(M_1 \rightarrow r_1) \rightarrow C$$



VIII.106. Traseu de solidificare cu resorbție totală într-un sistem ternar cu un compus binar, congruent în cadrul sistemului binar și incongruent în cadrul sistemului ternar.

Perioada a 2-a: de la $t^\circ_{r_1} \rightarrow t^\circ_{G_1}$

$$\text{liq}(r_1 \rightarrow G_1) \rightarrow C + A$$

Perioada a 3-a: la $t^\circ_{G_1}$

$$\text{Are loc reacția } A + \text{liq} \overset{t^\circ_{G_1}}{\rightleftarrows} A_mB_n.$$

Sistemul este format din 4 faze (3 cristaline $A + C + A_mB_n$ și 1 fază lichidă: topitura G_1) echilibrul deci invariant, pînă la dispariția unei faze care este faza cristalină A care se resoarbe total.

Perioada a 4-a: de la $t^\circ_{G_1} \rightarrow t^\circ_{E_2}$

$$\text{liq}(G_1 \rightarrow E_2) \rightarrow C + A_mB_n$$

Perioada a 5-a: la $t^\circ_{E_2}$

La atingerea temperaturii $t^\circ_{E_2}$, cînd topitura are compoziția eutecticului ternar E_2 echilibrul sistemului devine din nou invariant prin depunerea simultană a 3 feluri de cristale $C + A_mB_n + B$. Temperatura $t^\circ_{E_2}$ este un punct cvadruplu staționar pînă la epuizarea lichidului, deci pînă la terminarea solidificării.

După solidificare sistemul este format din cristale A_mB_n, B și C și a fost respectată regula paragenezei.

c. *Solidificare cu resorbție parțială* (fig. VIII.107).

Solidificarea topiturii cu compoziția M_2 are loc în 3 perioade cu resorbția parțială a componentului A depus primar.

Perioada 1: de la $t^\circ_{M_2} \rightarrow t^\circ_{r_2}$

$$\text{liq}(M_2 \rightarrow r_2) \rightarrow A$$

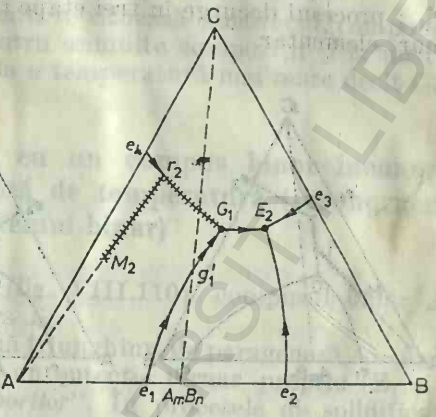
Perioada a 2-a: $t^\circ_{r_2} \rightarrow t^\circ_{G_1}$

$$\text{liq}(r_2 \rightarrow G_1) \rightarrow A + C$$

Perioada a 3-a: la $t^\circ_{G_1}$

La atingerea temperaturii $t^\circ_{G_1}$ cînd topitura atinge compoziția G_1 are loc reacția:

$$A + \text{liq } G_1 \rightleftarrows A_mB_n + C$$

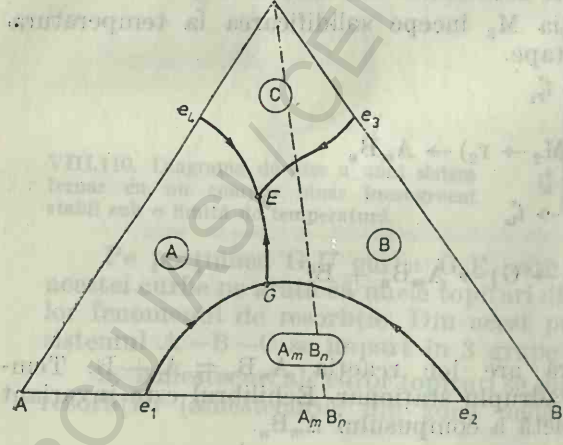


VIII.107. Traseu de solidificare cu resorbție parțială într-un sistem ternar cu un compus binar congruent în cadrul sistemului binar și incongruent în cadrul sistemului ternar.

Echilibrul sistemului devine invariant (4 faze: A, C, A_mB_n și topitura G_1) și temperatura rămîne constantă pînă la epuizarea unei faze care este topitura G_1 deoarece după regula paragenezei la terminarea solidificării sistemul trebuie să fie format din cristale A, A_mB_n și C.

VIII.2.12.2.4. Sistem ternar cu un compus binar incongruent stabil numai peste o anumită limită de temperatură

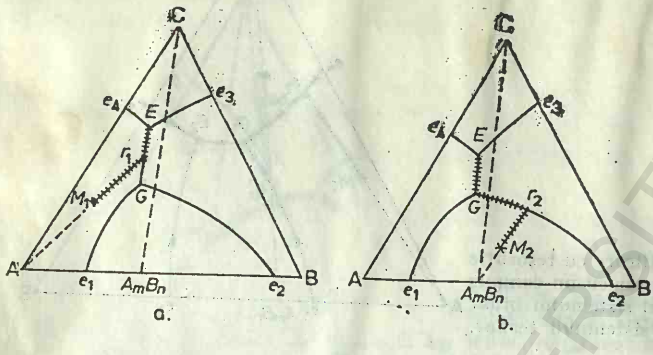
În sistemul ternar A—B—C din fig. VIII.108, compusul binar A_mB_n congruent în sistemul binar A—B poate cristaliza numai la anumite compoziții ale topiturilor ternare și este stabil doar peste temperatura t°_G.



VIII.108. Diagrama de faze a unui sistem ternar cu un compus binar incongruent, stabil peste temperatura t°_G.

Sistemul este împărțit în două cîmpuri $A-A_mB_n-C$ și A_mB_n-B-C care nu pot fi considerate însă ca și cîmpuri de parageneză deoarece toate masele din acest sistem încep topirea și sfîrșesc solidificarea la temperatura eutecticului ternar E și sînt formate după solidificare din cristale A+B+C. Exemple (fig. VIII.109):

— Topitura cu compoziția M_1 începe solidificarea la temperatura $t^\circ_{M_1}$; procesul decurge în trei etape ca și la un amestec dintr-un sistem ternar elementar.



VIII.109. Trasee de solidificare — topire în sistemul ternar cu un compus binar incongruent, stabil peste temperatura t°_G.

Perioada 1: de la $t^\circ_{M_1} \rightarrow t^\circ_{r_1}$

$$\text{liq}(M_1 \rightarrow r_1) \rightarrow A$$

Perioada a 2-a: de la $t^\circ_{r_1} \rightarrow t^\circ_E$

$$\text{liq}(r_1 \rightarrow E) \rightarrow A + B$$

Perioada a 3-a: la t°_E

$$\text{liq}\, E \rightarrow A + B + C$$

După solidificare masa este constituită din cristale A + B + C.

— Topitura cu compoziția M_2 începe solidificarea la temperatura $t^\circ_{M_2}$; procesul decurge în 5 etape.

Perioada 1: de la $t^\circ_{M_2} \rightarrow t^\circ_{r_2}$

$$\text{liq}(M_2 \rightarrow r_2) \rightarrow A_mB_n$$

Perioada a 2-a: de la $t^\circ_{r_2} \rightarrow t^\circ_G$

$$\text{liq}(r_2 \rightarrow G) \rightarrow A_mB_n + B$$

Perioada a 3-a: la t°_G

La această temperatură are loc reacția $A_mB_n \rightleftharpoons A + B$. Temperatura t°_G este un punct cvadruplu staționar. Echilibrul este invariant pînă la descompunerea completă a compusului A_mB_n.

Perioada a 4-a: de la $t^\circ_G \rightarrow t^\circ_E$

$$\text{liq}(G \rightarrow E) \rightarrow B + A$$

Perioada a 5-a: la t°_E

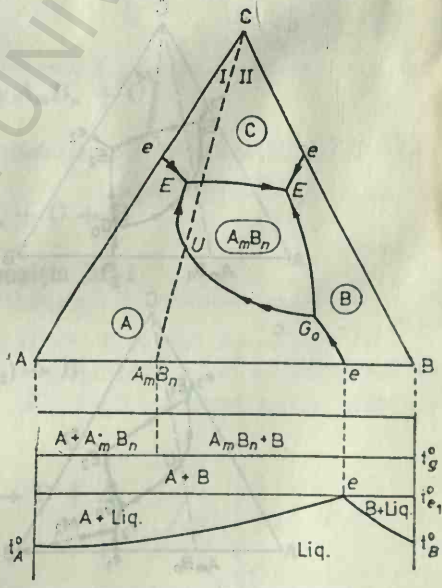
Temperatura este staționară pînă la solidificarea totală a amestecului. Și în acest caz rezultă final cristale A + B + C.

Indiferent de triunghiul în care se situează amestecul, componentul A_mB_n nu poate apărea decît pentru anumite compoziții și la un tratament termic de răcire bruscă de la o temperatură mai mare decît t°_G.

VIII.2.12.2.5. Sistemul ternar cu un compus binar incongruent stabil sub o limită de temperatură (incongruent în fază solidă în sistemul binar)

În sistemul ternar A—B—C (fig. VIII.110) compusul binar A_mB_n este stabil numai sub temperatura $t^\circ_{G_0}$.

Diagrama este împărțită în două triunghiuri de parageneză $A—A_mB_n—C$ și $A_mB_n—B—C$, fiecare avînd un eutectic ternar propriu (E_1 și E_2). G_0 — este un *„peritectic dublu coborîtor"*. În procesele de solidificare și topire el este doar un punct de trecere și nu are nici un rol în ceea ce privește începutul sau sfîrșitul solidificării sau topirii.

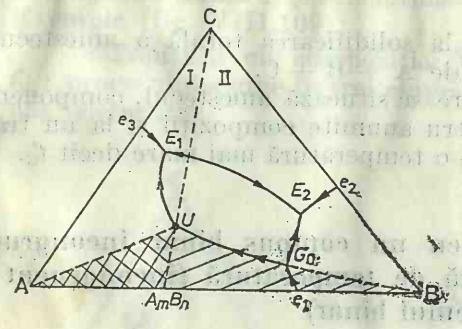


VIII.110. Diagrama de faze a unui sistem ternar cu un compus binar incongruent stabil sub o limită de temperatură.

Pe porțiunea G_0U curba G_0E_1 este o curbă de resorbție. Existența acestei curbe ne arată că unele topituri din sistem prezintă la solidificarea lor fenomenul de resorbție. Din acest punct de vedere amestecurile din sistemul A—B—C se împart în 3 grupe (fig. VIII.111).

a. Amestecuri ale căror topituri se solidifică fără a prezenta fenomenul resorbției (amestecurile din zona nehașurată).

b. Amestecuri ale căror topituri se solidifică cu resorbţia totală a componentului A depus primar sau secundar (amestecurile din zona haşurată a triunghiului de parageneză A_mB_n—B—C).



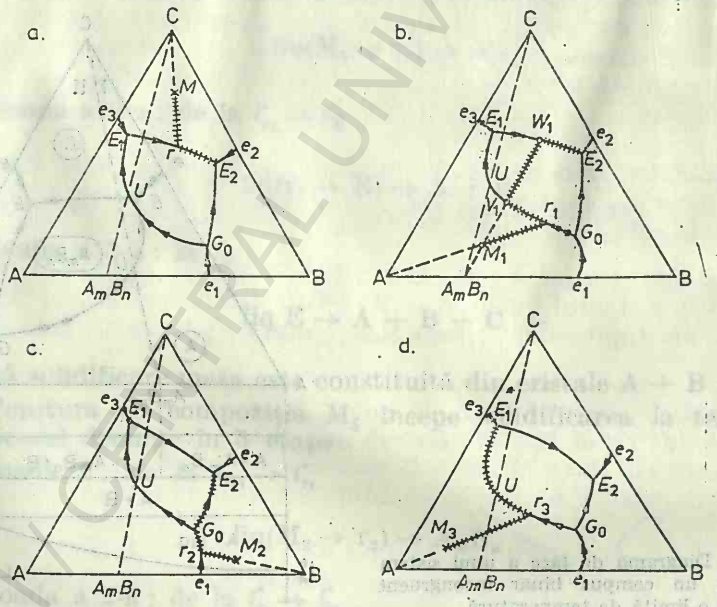
VIII.111. Zona compoziţiilor dintr-un sistem ternar cu un compus binar incongruent stabil sub o limită de temperatură, ale căror topituri se solidifică cu resorbţie.

c. Amestecuri ale căror topituri se solidifică cu resorbţia parţială a componentului A depus primar (amestecurile din zona haşurată a triunghiului de parageneză A—A_mB_n—C)

Exemple (fig. VIII.112):

a. Solidificare fără resorbţie: Amestecul M (fig. VIII.112 a).

Solidificarea topiturii amestecului M are loc în 3 etape ca într-un sistem ternar elementar.



VIII.112. Trasee de solidificare în sistemul ternar cu un compus binar incongruent stabil sub o limită de temperatură.

Perioada 1: de la $t^\circ_M \rightarrow t^\circ_r$

$$\text{liq}(M \rightarrow r) \rightarrow C$$

Perioada a 2-a: de la $t^\circ_r \rightarrow t^\circ_{E_2}$

$$\text{liq}(r \rightarrow E_2) \rightarrow C + A_mB_n$$

Perioada a 3-a : la $t^\circ_{E_2}$

Cristalizează eutectic C + A_mB_n + B. Punctul E_2 este un punct cvadruplu invariant, temperatura rămîne staționară pînă la epuizarea lichidului

$$\text{liq } E_2 \rightarrow C + A_mB_n + A$$

b. Solidificarea cu resorbție totală : Amestecul M_1 și M_2 (fig. VIII.112 b, c). Ambele amestecuri se solidifică în 5 etape.

— Solidificarea topiturii cu compoziția M_1 :

Perioada 1 : $t^\circ_{M_1} \rightarrow t^\circ_{r_1}$

$$\text{liq}(M_1 \rightarrow r_1) \rightarrow A$$

Perioada a 2-a : $t^\circ_{r_1} \rightarrow t^\circ_{V_1}$

Are loc resorbția totală a cristalelor A după reacția :

$$A + \text{liq}(r_1 \rightarrow V_1) \rightarrow A_mB_n$$

Perioada a 3-a : de la $t^\circ_{V_1} \rightarrow t^\circ_{w_1}$

$$\text{liq}(V_1 \rightarrow w_1) \rightarrow A_mB_n$$

Perioada a 4-a : de la $t^\circ_{w_1} \rightarrow t^\circ_{E_2}$

$$\text{liq}(w_1 \rightarrow E_2) \rightarrow A_mB_n + C$$

Perioada a 5-a : la $t^\circ_{E_2}$

$$\text{liq } E_2 \rightarrow A_mB_n + C + B$$

— Solidificarea topiturii cu compoziția M_2 :

Perioada 1 : de la $t^\circ_{M_2} \rightarrow t^\circ_{r_2}$

$$\text{liq}(M_2 \rightarrow r_2) \rightarrow B$$

Perioada a 2-a : de la $t^\circ_{r_2} \rightarrow t^\circ_{G_0}$

$$\text{liq}(r_2 \rightarrow G_0) \rightarrow B + A$$

Perioada a 3-a : la $t^\circ_{G_0}$

Are loc resorbția cristalelor A (depuse secundar) după reacția A + + liq $G_0 \overset{t^\circ_{G_0}}{\rightleftharpoons} A_mB_n$

Prezente fiind 4 faze (cristale A, B, A_mB_n și topitura G_0), echilibrul sistemului este invariant pînă la resorbția totală a cristalelor A.

Perioada a 4-a : de la $t^\circ_{G_0} \rightarrow t^\circ_{E_2}$

$$\text{liq}(G_0 \rightarrow E_2) \rightarrow A_mB_n + B$$

Perioada a 5-a : la $t^\circ_{E_2}$

$$\text{liq}\, E_2 \rightarrow A_mB_n + B + C$$

c. Solidificarea cu resorbție parțială : Amestecul M_3 (fig. VIII.112 d) Solidificarea topiturii amestecului M_3 are loc în 4 etape.

Perioada 1 : de la $t^\circ_{M_3} \rightarrow t^\circ_{r_3}$

$$\text{liq}(M_3 \rightarrow r_3) \rightarrow A$$

Perioada a 2-a : de la $t^\circ_{r_3} \rightarrow t^\circ_U$

Are loc resorbția parțială a componentului A, după reacția $A + \text{liq} \rightleftharpoons A_mB_n$. Topitura își modifică în această perioadă compoziția după curba peritectică G_0U de la r_3 la U.

Perioada a 3-a : de la t°_U la $t^\circ_{E_1}$

Cristalizează secundar $A + A_mB_n$; topitura își modifică compoziția după curba eutectică UE_1 de la U la E_1.

Perioada a 4-a : la $t^\circ_{E_1}$

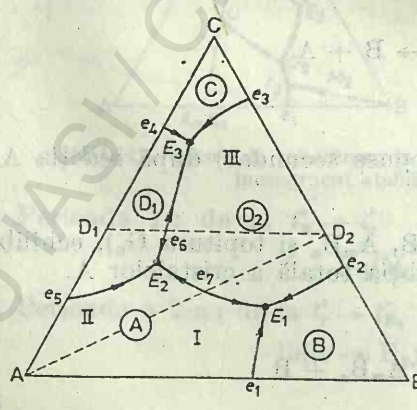
$$\text{liq}\, E_1 \rightarrow A + A_mB_n + C$$

VIII.2.13. Sisteme ternare complexe cu compuși binari congruenți și incongruenți

Exemple :

— *Sistem ternar cu 2 compuși binari congruenți.*

Existența a 2 compuși binari congruenți face ca diagrama sistemului să fie împărțită în trei triunghiuri de parageneză I, II și III, fiecare cu un eutectic ternar propriu, E_1, E_2, E_3 (fig. VIII. 113).

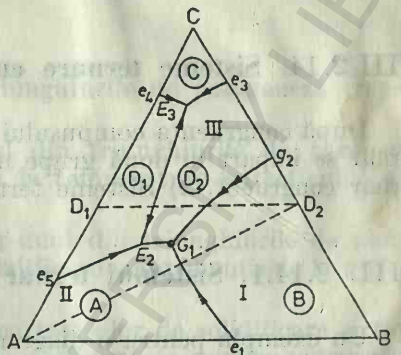


VIII.113. Diagrama de faze a unui sistem ternar cu doi compuși binari congruenți.

— *Sistem ternar cu un compus binar congruent și un compus binar incongruent.*

În sistemul ternar A—B—C (fig. VIII.114) compusul binar D_1 din subsistemul A—C este un compus cu o topire congruentă iar compusul D_2 se topește incongruent după reacția:

$$D_2 \overset{t^\circ_{g_2}}{\rightleftarrows} B + \text{liq } g_2$$



VIII.114. Diagrama de faze a unui sistem ternar cu un compus binar congruent și un compus binar incongruent.

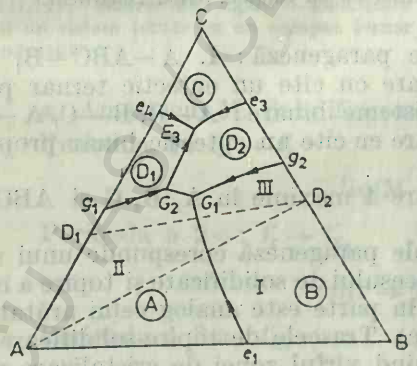
Din acest motiv triunghiul de parageneză A—B—D_2 este un pseudosistem ternar lipsit de un eutectic ternar. Masele din acest triunghi încep topirea respectiv termină solidificarea la temperatura peritecticului ternar G_1 din triunghiul de parageneză II.

— *Sistemul ternar cu 2 compuși binari incongruenți.*

În sistemul ternar A—B—C (fig. VIII.115) compușii D_1 și D_2 se topesc incongruent după reacțiile:

$$D_1 \overset{t^\circ_{g_1}}{\rightleftarrows} A + \text{liq } g_1$$

$$D_2 \overset{t^\circ_{g_2}}{\rightleftarrows} B + \text{liq } g_2$$



VIII.115. Diagrama de faze a unui sistem ternar cu doi compuși binari incongruenți.

În diagramă triunghiurile de parageneză I și II (A—B—D_2 și A—D_1—D_2) sînt pseudo-sisteme ternare lipsite de eutectice ternare proprii. Masele din aceste cîmpuri încep topirea respectiv termină solidificarea la temperatura peritecticelor G_1 și G_2 din triunghiul de parageneză III, care prezintă un eutectic ternar E_3.

În toate sistemele date, traseele de solidificare-topire se stabilesc în mod obișnuit. Regulile de solidificare, topire și de parageneză de la sistemele ternare elementare se aplică aici pentru fiecare triunghi de parageneză în parte.

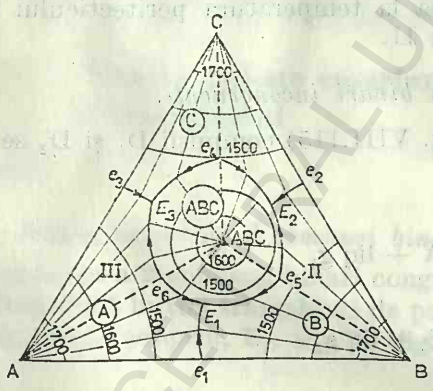
VIII.2.14. Sisteme ternare cu compuși ternari

După congruența compusului ternar, sistemele ternare cu un compus ternar se împart în două grupe mari: 1) Sisteme ternare cu un compus ternar congruent. 2) Sisteme ternare cu un compus ternar incongruent.

VIII. 2.14.1. Sistemul ternar cu un compus ternar congruent

Un exemplu pentru o diagramă al unui astfel de sistem este prezentat în fig. VIII.116.

Sistemul ternar A—B—C cuprinde un compus ternar ABC congruent cu formula chimică $A_xB_yC_z$ (notat prescurtat ABC). Diagrama



VIII.116. Diagramă de faze a unui sistem ternar cu un compus ternar congruent.

este împărțită în trei triunghiuri de parageneză: I. A—ABC—B, II. B—ABC—C și III. A—ABC—C, fiecare cu cîte un eutectic ternar propriu E_1, E_2, E_3. Ea cuprinde șase sisteme binare: A—B, B—C, A—C, ABC—C, și ABC—B și ABC—A, fiecare cu cîte un eutectic binar propriu e_1, e_2, e_3, e_4, e_5 și e_6.

Suprafața lichidus a sistemului are 4 maxime în A, B, C și ABC și 3 minime în E_1, E_2 și E_3.

Fiecare din cele trei triunghiuri de parageneză corespunde unui sistem ternar elementar. Mecanismul procesului de solidificare și topire a maselor din fiecare cîmp de parageneză în parte este analog celui arătat la sistemul ternar elementar (cu eutectic). Traseele de topire-solidificare se construiesc după regula cunoscută, unind vîrful zonei de cristalizare pri-

mară în care se situează amestecul, cu punctul care marchează compoziția amestecului și prelungind această dreaptă pînă ce ea intersectează o curbă eutectică. În continuare traseul urmează curba eutectică în sensul ei coborîtor pînă la atingerea eutecticului ternar de care ascultă amestecul. Amestecurile ternare situate pe dreptele A—ABC, B—ABC și C—ABC se comportă ca amestecuri binare și ascultă de eutecticele binare e_6, e_5 și e_4. După solidificare ele sînt alcătuite din doi componenți.

Reguli de parageneză

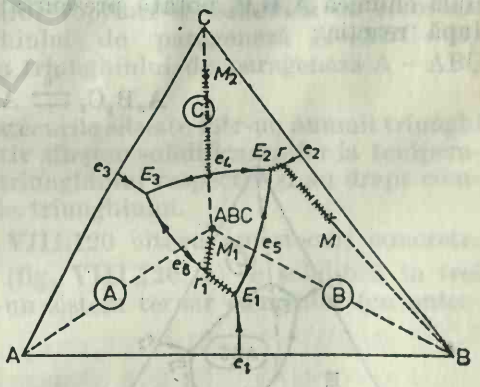
Masele cuprinse în fiecare din triunghiurile de parageneză respectă următoarele reguli:

— Toate masele situate într-unul din triunghiurile de parageneză încep topirea sau sfîrșesc solidificarea la temperatura eutecticului paragenezei respective.

— Toate amestecurile situate într-unul din triunghiurile de parageneză au drept constituenți finali de solidificare componenții de la vîrfurile triunghiului de parageneză.

— Aplicațiile calitative, construirea traseelor de solidificare și topire precum și stabilirea relațiilor cantitative prezentate pentru sistemul ternar elementar sînt valabile aici pentru fiecare triunghi de parageneză în parte.

Ca exemplu sînt date în fig. VIII.117 traseele de solidificare-topire a trei amestecuri: M, M_1 și M_2.



VIII.117. Trasee de topire — solidificare într-un sistem ternar cu un compus ternar congruent.

a. Amestecul M. Solidificarea are loc în trei etape:

Perioada 1: $t^\circ_M \rightarrow t^\circ_r$

$$\text{liq}(M \rightarrow r) \rightarrow B$$

Perioada a 2-a: $t^\circ_r \rightarrow t^\circ_{E_2}$

$$\text{liq}(r \rightarrow E_2) \rightarrow B + C$$

Perioada a 3-a: $t^\circ_{E_2}$

$$\text{liq}\, E_2 \rightarrow B + C + ABC$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

b. Amestecul M_1. Solidificarea are loc în trei etape:

Perioada 1: $t^\circ_{M_1} \rightarrow t^\circ_{r_1}$

$$\text{liq}(M_1 \rightarrow r_1) \rightarrow ABC$$

Perioada a 2-a: $t^\circ_{r_1} \rightarrow t^\circ_{E_1}$

$$\text{liq}(r_1 \rightarrow E_1) \rightarrow ABC + A$$

Perioada a 3-a: $t^\circ_{E_1}$

$$\text{liq}\, E_1 \rightarrow ABC + A + B$$

c. Amestecul M_2. Amestecul M_2 fiind situat pe drepta C—ABC solidificarea lui are loc în două etape:

Perioada 1: $t^\circ_{M_2} \rightarrow t^\circ_{e_4}$

$$\text{liq}(M_2 \rightarrow e_4) \rightarrow C$$

Perioada a 2-a: $t^\circ_{e_4}$

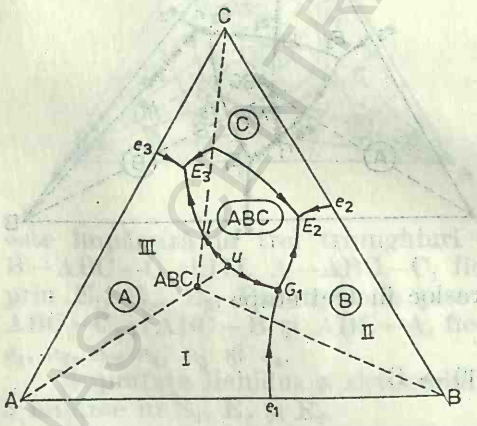
$$\text{liq}\, e_4 \rightarrow C + ABC$$

VIII.2.14.2. Sistemul ternar cu un compus ternar incongruent

Diagrama de faze a unui astfel de sistem este prezentată în fig. VIII.118.

Sistemul ternar A—B—C cuprinde un compus ternar ABC (cu formula chimică $A_xB_yC_z$ notată prescurtat ABC) care se topește incongruent după reacția:

$$A_xB_yC_z \overset{t^\circ_u}{\rightleftharpoons} A + \text{liq}\, u$$

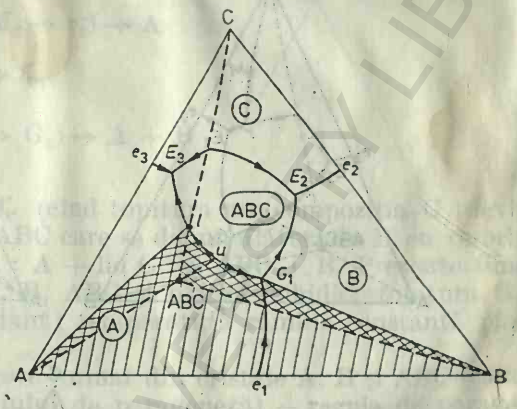


VIII.118. Diagrama de faze a unui sistem ternar cu un compus ternar incongruent.

Sistemul se împarte în trei triunghiuri de parageneză: A—ABC—B, B—ABC—C și A—ABC—C. Amestecurile din aceste cîmpuri de parageneză încep topirea respectiv sfîrșesc solidificarea lor la temperatura peritecticului ternar G_1 (A—ABC—C) și a eutecticelor ternare E_2(B—ABC—C) și E_3(A—ABC—C).

Pe porțiunea $G_1 1$ curba G_1E_3 este o curbă de resorbție cu două sensuri coborîtoare din punctul „u" dat de intersecția prelungirii dreptei A—ABC cu curba G_1E_3.

Existența unui peritectic ternar și a unei curbe peritectice arată că unele topituri din sistemul A—B—C se solidifică cu resorbție. Deoarece resorbția poate fi parțială sau totală, amestecurile sistemului se împart în trei grupe (fig. VIII.119): 1. Amestecuri ale căror topituri se solidifică



VIII.119. Zona compozițiilor dintr-un sistem ternar cu un compus ternar incongruent, ale căror topituri se solidifică cu resorbție.

fără a prezenta fenomenul resorbției: amestecurile din zonele nehașurate ale diagramei. 2. Amestecuri ale căror topituri se solidifică cu resorbție totală; amestecurile din zona hașurată a triunghiului de parageneză B—ABC—C. 3. Amestecuri ale căror topituri se solidifică cu resorbție parțială: a) amestecurile triunghiului de parageneză A—ABC—B; b) amestecurile din zona hașurată a triunghiului de parageneză A—ABC—C.

Regula paragenezei: Toate amestecurile situate într-un anumit triunghi de parageneză încep topirea respectiv sfîrșesc solidificarea lor la temperatura eutecticului sau peritecticului triunghiului respectiv și au drept componenți finali compușii din vîrfurile triunghiului.

Ca exemple sînt date în fig. VIII.120 cîteva amestecuri concrete.

1. Topitura cu compoziția M (fig. VIII.120. a) se solidifică în trei etape ca cea a unui amestec dintr-un sistem ternar elementar (cu eutectic)

Perioada 1: de la $t^\circ_M \rightarrow t^\circ_r$

$$\text{liq}(M \rightarrow r) \rightarrow C$$

Perioada a 2-a: de la $t^\circ_r \rightarrow t^\circ_{E_2}$

$$\text{liq}\,(r \rightarrow E_2) \rightarrow C + ABC$$

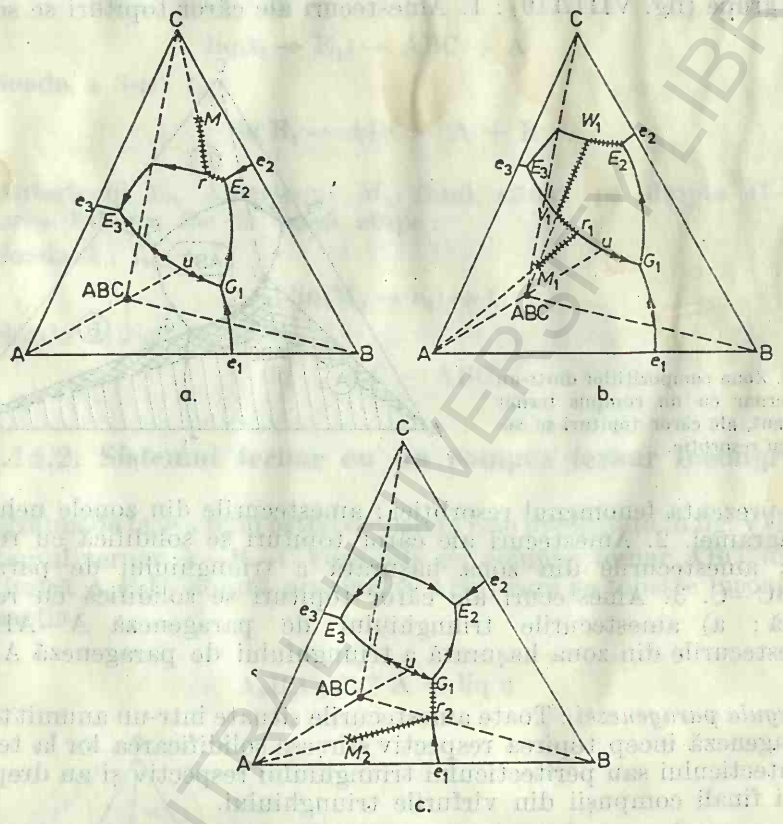
Perioada a 3-a: la $t^\circ_{E_2}$

$$\text{liq}\,E_2 \rightarrow C + ABC + B$$

2. Topitura cu compoziția M_1 (fig. VIII.120 b) se solidifică în 5 etape cu resorbția totală a componentului A, care se depune primar.

Perioada 1 : de la $t^\circ_{M_1} \rightarrow t^\circ_{r_1}$

$$\text{liq}\ (M_1 \rightarrow r_1) \rightarrow A$$



VIII.120. Trasee de solidificare — topire, într-un sistem ternar cu un compus ternar incongruent.

Perioada a 2-a : de la $t^\circ_{r_1} - t^\circ_{V_1}$

Are loc resorbția totală a componentului A depus primar după reacția : $A + \text{liq}\ (r_1 \rightarrow V_1) \rightarrow ABC$.

La atingerea temperaturii $t^\circ_{V_1}$ resorbția lui A este totală și sistemul este format din cristale ABC și topitura V_1.

Perioada a 3-a : de la $t^\circ_{V_1} \rightarrow t^\circ_{W_1}$

$$\text{liq}(V_1 \rightarrow W_1) \rightarrow ABC$$

Perioada a 4-a : de la $t^\circ_{W_1} \rightarrow t^\circ_{E_2}$

$$\text{liq}(W_1 \rightarrow E_2) \rightarrow ABC + C$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Perioada a 5-a: la $t^\circ_{E_2}$

$$\text{liq } E_2 \rightarrow ABC + C + B$$

3. Topitura cu compoziția M_2 (fig. VIII.120 c) se solidifică în trei etape prezentînd fenomenul resorbției parțiale pentru A care se depune primar.

Perioada 1: de la $t^\circ_{M_2} \rightarrow t^\circ_{r_2}$

$$\text{liq}(M_2 \rightarrow r_2) \rightarrow A$$

Perioada a 2-a: de la $t^\circ_{r_2} \rightarrow t^\circ_{G_1}$

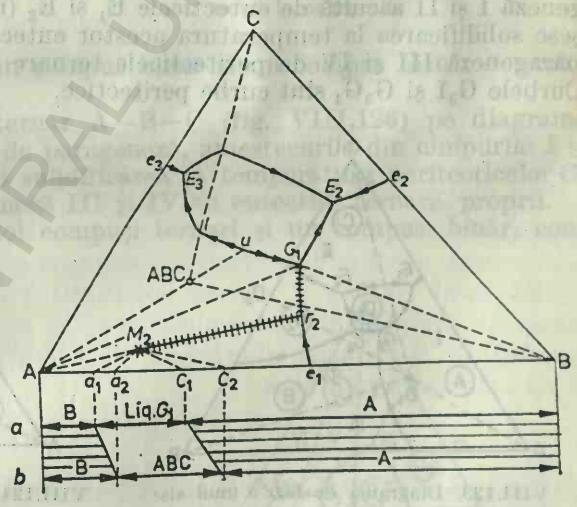
$$\text{liq}(r_2 \rightarrow G_1) \rightarrow A + B$$

Perioada a 3-a: la $t^\circ_{G_1}$

La atingerea temperaturii t°_C (cînd topitura are compoziția G_1) devin stabile și cristalele compusului ABC care se depun alături de B cu resorbția parțială a componentului A: $A + \text{liq } G_1 \rightarrow ABC + B$. Prezente fiind patru faze (trei faze solide: A, B, ABC și o fază lichidă: topitura G_1) echilibrul sistemului este invariant; temperatura rămîne constantă pînă la epuizarea topiturii.

După solidificare sistemul este format din cristale A, B și ABC (componenții de la vîrfurile triunghiului de parageneză) — regula de parageneză a fost deci respectată.

Considerații cantitative la solidificarea amestecului M_2 (fig. VIII.121).



VIII.121. Relații cantitative într-un sistem ternar cu un compus ternar incongruent.

VIII.2.15. Sisteme ternare complexe cu compuși binari și ternari

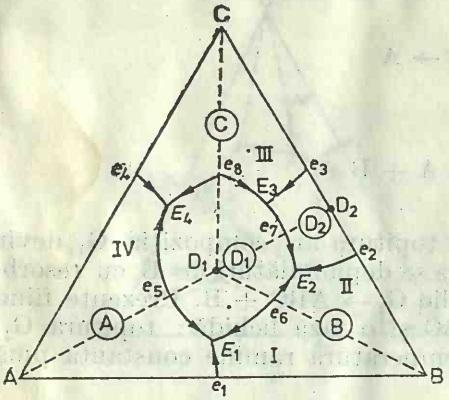
Exemple:

a. Sistem ternar cu un compus binar și un compus ternar, ambii congruenți.

Sistemul ternar A—B—C cu diagrama din fig. VIII.122 prezintă doi compuși congruenți, compusul ternar $D_1(A_xB_yC_z)$ și compusul binar

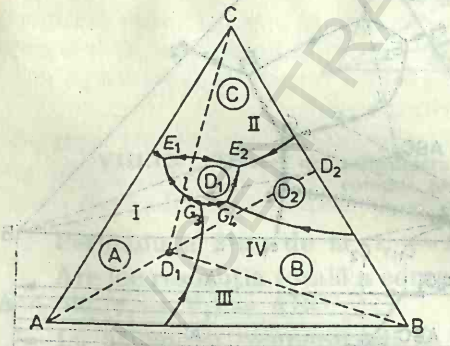
$D_2(A_mB_n)$. Sistemul este împărțit în patru triunghiuri de parageneză. Compușii fiind congruenți, în fiecare triunghi de parageneză apare cîte un eutectic ternar : E_1, E_2, E_3 și E_4. Fiecare triunghi de parageneză reprezintă un subsistem ternar elementar.

b. Sistem ternar cu un compus binar congruent și un compus ternar incongruent.

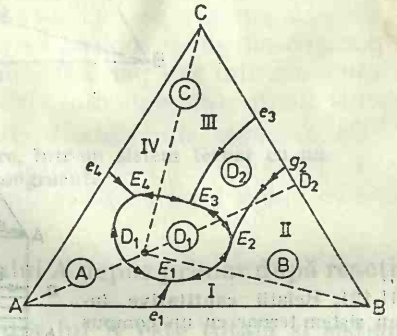


VIII.122. Diagrama de faze a unui sistem ternar cu un compus ternar și un compus binar — ambii congruenți.

Sistemul ternar A—B—C cu diagrama din fig. VIII.123 prezintă doi compuși : D_1 ternar incongruent și D_2 binar congruent. Diagrama este împărțită în 4 triunghiuri de parageneză. Masele din cîmpurile de parageneză I și II ascultă de eutecticele E_1 și E_2 (încep topirea respectiv sfîrșesc solidificarea la temperatura acestor eutectice), cele din cîmpurile de parageneză III și IV de peritecticele ternare G_3 și G_4 din triunghiul II. Curbele G_31 și G_3G_4 sînt curbe peritectice.



VIII.123. Diagrama de faze a unui sistem ternar cu un compus binar congruent și un compus ternar incongruent.



VIII.124. Diagrama de faze a unui sistem ternar cu un compus ternar congruent și un compus binar congruent în sistemul ternar și incongruent în sistemul binar.

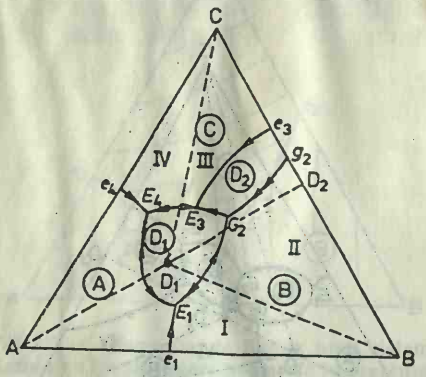
c. Sistem ternar cu un compus binar incongruent și un compus ternar congruent.

1. În fig. VIII.124 este dată diagrama unui sistem în care toate triunghiurile de parageneză dispun de un eutectic ternar propriu.

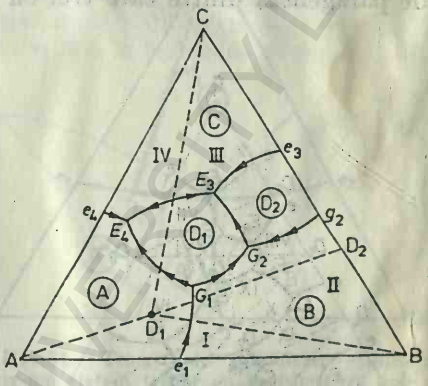
Sistemul este împărțit în 4 triunghiuri de parageneză fiecare cu un eutectic ternar propriu E_1, E_2, E_3 și E_4. Curba g_2E_2 este pe porțiunea g_2g' o curbă de resorbție.

2. Cazul cînd nu toate triunghiurile de parageneză dispun de un eutectic ternar (fig. VIII.125).

Diagrama sistemului ternar A—B—C este împărțită în 4 triunghiuri de parageneză. Amestecurile din cîmpul II ascultă de peritecticul ternar G_2. Celelalte cîmpuri de parageneză au eutecticele lor ternare proprii E_1, E_3 și E_4. Curba g_2G_2 este o curbă de resorbție.



VIII.125. Diagrama de faze a unui sistem ternar cu un compus ternar congruent și un compus binar incongruent.

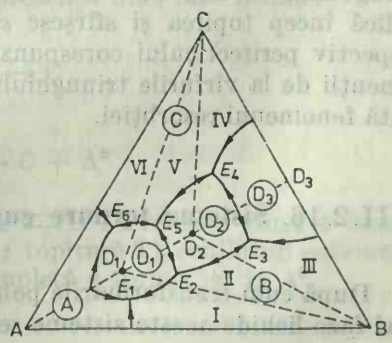


VIII.126. Diagrama de faze a unui sistem ternar cu un compus binar și un compus ternar, ambii incongruenți.

d. Sistem ternar cu un compus binar și un compus ternar — ambii incongruenți.

În cazul sistemului ternar A—B—C (fig. VIII.126) pe diagrama împărțită în 4 triunghiuri de parageneză, amestecurile din cîmpurile I și II încep topirea și sfîrșesc solidificarea la temperatura peritecticelor G_1 și G_2. Cîmpurile de parageneză III și IV au eutectice ternare proprii.

e. Sistem ternar cu doi compuși ternari și un compus binar, congruenți.



VIII.127. Diagrama de faze a unui sistem ternar cu doi compuși ternari și un compus binar, congruenți.

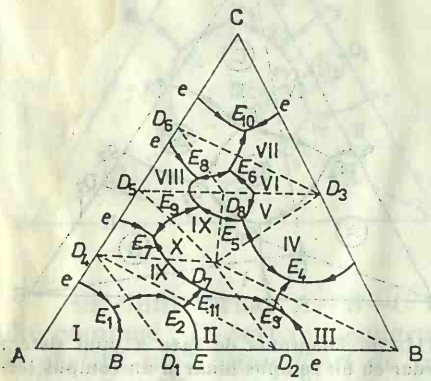
Diagrama sistemului ternar A—B—C (fig. VIII.127) este împărțită în 6 triunghiuri de parageneză, fiecare cu un eutectic ternar propriu E_1, E_2, E_3, E_4, E_5 și E_6. Fiecare cîmp de parageneză poate fi considerat deci ca un subsistem ternar elementar.

f. Sistem ternar cu doi compuși ternari și șase compuși binari congruenți (figura VIII.128).

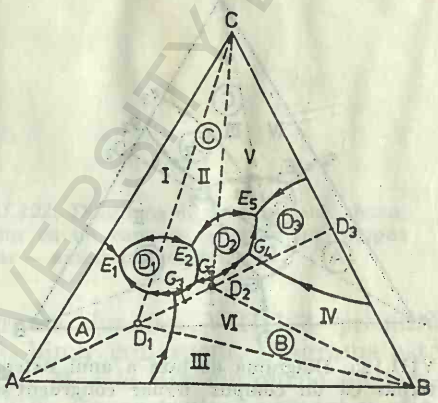
Ca și în sistemul anterior, fiecare triunghi de parageneză (11 în total) are un eutectic ternar propriu și reprezintă un subsistem ternar elementar.

g. Sistem ternar cu doi compuși ternari incongruenți și 1 compus binar congruent.

Diagrama sistemului (fig. VIII.129) este împărțită în 6 triunghiuri de parageneză dintre care trei cu eutectice proprii (cîmpurile I, II și V),



VIII.128. Diagrama de faze a unui sistem ternar cu doi compuși ternari și șase compuși binari, congruenți.



VIII.129. Diagrama de faze a unui sistem ternar cu un compus binar și doi compuși ternari, incongruenți.

și trei a căror amestecuri încep topirea și sfîrșesc solidificarea la temperatura peritecticelor din cîmpurile învecinate (III, IV și VI).

Pentru toate amestecurile posibile sînt valabile regulile de parageneză și anume: toate amestecurile situate într-un anumit triunghi de parageneză ascultă de eutecticul sau peritecticul triunghiului respectiv (adică încep topirea și sfîrșesc solidificarea la temperatura eutecticului respectiv peritecticului corespunzătoar) și au drept compuși finali componenții de la vîrfurile triunghiului de parageneză deși unele din ele prezintă fenomenul resorbției.

VIII.2.16. Sisteme ternare cu transformări polimorfe

După cum transformările polimorfe au loc în prezența sau în absența unei faze lichide aceste sisteme se împart în:

a. Sisteme ternare cu transformări în prezența unei faze lichide.

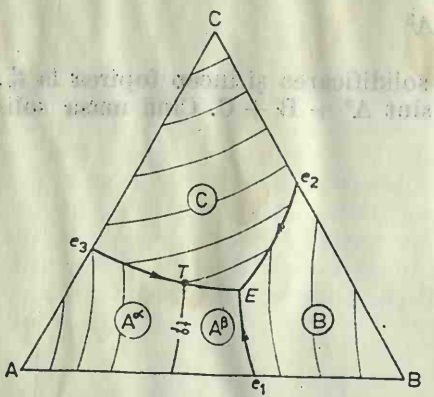
b. Sisteme ternare cu transformări în fază solidă.

c. Sisteme complexe cu transformări în prezența unei faze lichide și în fază solidă.

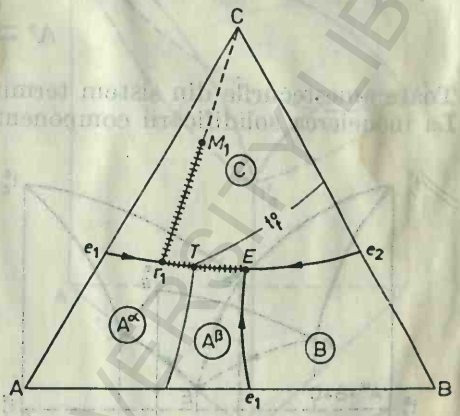
VIII.2.16.1. Sistem ternar cu transformare polimorfă în prezența unei faze lichide

În fig. VIII.130 este dată diagrama unui sistem ternar A—B—C cu un component A, care prezintă două stări polimorfe

$$A^{\beta} \overset{t_t^\circ}{\rightleftarrows} A^{\alpha}$$



VIII.130. Diagrama de faze a unui sistem ternar cu transformare polimorfă în prezența unei faze lichide.



VIII.131. Traseu de solidificare — topire într-un sistem ternar cu transformare polimorfă în prezența unei faze lichide.

Caracteristic pentru aceste sisteme este faptul că temperatura de transformare polimorfă a componentului polimorf este mai mare decît temperatura eutectică a sistemului : $t_t^\circ > t_E^\circ$.

Punctul T din diagramă este un punct cvadruplu invariant ca și eutecticul ternar E. Spre deosebire de eutecticul ternar E, punctul T nu este însă un punct de minim pe suprafața lichidus a diagramei spațiale a sistemului ci doar un punct de inflexiune pe curba eutectică e_3E. Toate amestecurile își încep topirea și își termină solidificarea la temperatura t_E°.

În fig. VIII.131 este prezentat un exemplu de solidificare într-un sistem cu o transformare polimorfă în prezența unei faze lichide.

Perioada 1 : de la $t_{M_1}^\circ \rightarrow t_{r_1}^\circ$

$$\text{liq}\ (M_1 \rightarrow r_1) \rightarrow C$$

Perioada a 2-a : de la $t_{r_1}^\circ \rightarrow t_T^\circ$

$$\text{liq}\ (r_1 \rightarrow T) \rightarrow C + A^{\alpha}$$

Perioada a 3-a : la t_T°

Are loc transformarea polimorfă $A^{\alpha} \rightleftarrows A^{\beta}$. Prezente fiind 4 faze (3 faze solide : A^{α}, A^{β}, C și o fază lichidă : topitura T), echilibrul sistemului este invariant pînă la transformarea completă a formei A^{α} în A^{β}.

Perioada a 4-a : de la $t_T^\circ \rightarrow t_E^\circ$

$$\text{liq}\ (T \rightarrow E) \rightarrow C + A^{\beta}$$

Perioada a 5-a : la t_E°

Cristalizează eutectic $C + A^{\beta} + B$ pînă la epuizarea topiturii eutectice.

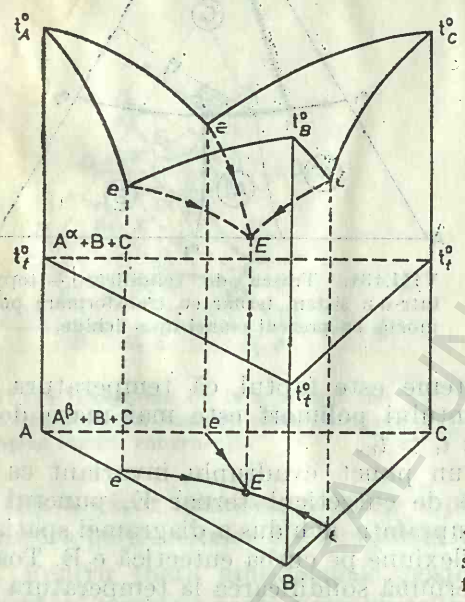
VIII.2.16.2. Sistem ternar cu transformare polimorfă în fază solidă

Caracteristic pentru aceste sisteme este faptul că temperatura de transformare polimorfă a componentului polimorf este mai mică decît temperatura eutectică a sistemului: $t_t^\circ < t_E^\circ$.

În fig. VIII.132 este dată diagrama de faze a unui sistem ternar A—B—C în care componentul A prezintă două stări polimorfe:

$$A^\alpha \underset{}{\overset{t_t^\circ}{\rightleftharpoons}} A^\beta$$

Toate amestecurile din sistem termină solidificarea și încep topirea la t_E°. La încheierea solidificării componenții sînt $A^\alpha + B + C$. Cînd masa soli-



VIII.132. Diagrama de faze spațială a unui sistem ternar cu transformare polimorfă în fază solidă.

dificată ajunge la temperatura t_t° are loc transformarea polimorfă. Cum la această temperatură sînt în echilibru 4 faze solide A^α, A^β, B și C ea rămîne staționară pînă la epuizarea unei faze, și anume A^α.

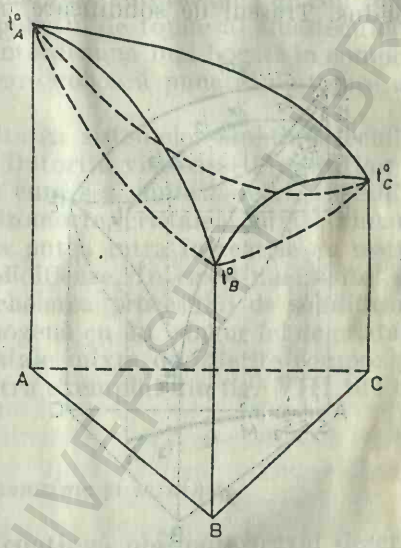
VIII.2.17. Sisteme ternare cu izomorfie

Se deosebesc: 1) sisteme ternare cu izomorfie continuă; 2) sisteme ternare cu izomorfie parțială.

VIII.2.17.1. Sisteme ternare cu izomorfie continuă

Dacă componenții A, B și C ai unui sistem ternar formează cristale mixte de orice compoziție posibilă între A, B și C, diagrama de stare are forma din fig. VIII.133.

Ea este formată dintr-o „suprafață lichidus", delimitată de cele trei curbe lichidus ale celor trei sisteme binare componente A—B, B—C, A—C, și dintr-o „suprafață solidus", delimitată de cele trei curbe solidus ale sistemelor binare componente. Diagrama este împărțită prin cele două suprafețe în trei zone : prima se află deasupra suprafeței lichidus și este



VIII.133. Diagrama de fază spațială a unui sistem ternar cu izomorfie continuă.

o zonă monofazică pentru faza lichidă; a doua, situată între cele două suprafețe corespunde unui echilibru între cristale și faza lichidă; a treia, sub suprafața solidus este din nou monofazică prezentînd zona cristalelor mixte.

Mecanismul solidificării

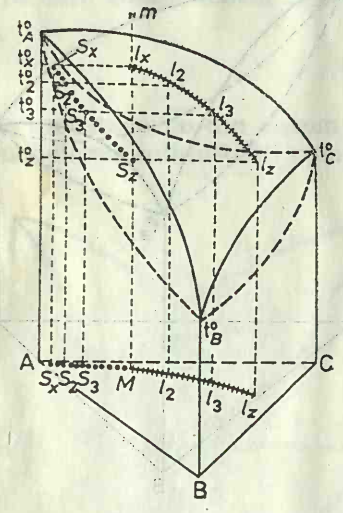
Pentru urmărirea procesului de solidificare a unei topituri ternare este dată topitura m (compoziția M), fig. VIII.134.

Răcindu-se topitura m, solidificarea ei începe la temperatura t°_x (precizată prin punctul de intersecție al ordonatei punctului M cu suprafața lichidus l_x).

Cristalele mixte ternare care se formează la această temperatură au compoziția S_x dată de intersecția izotermei t°_x cu linia de pantă de pe suprafața solidus care pornind din t°_A trece prin punctul S_z (intersecția ordonatei punctului M cu suprafața solidus).

Cristalele mixte care se separă, fiind mai bogate în A, fac ca topitura l_x să devină mai săracă în A. Scăzîndu-se temperatura la t°_2, lichidul va ajunge la compoziția l_2. Cristalele de compoziție S_x (inițial formate) se modifică și ei cedînd din componentul A. La temperatura t°_2 acestea vor avea compoziția S_2. Scăzînd temperatura la t°_3 lichidul va avea compoziția l_3, iar cristalele mixte care stau în echilibru cu acest lichid, compoziția S_3. Scăzîndu-se temperatura la t°_z, lichidul ajunge la compoziția l_z iar cristalele mixte la compoziția S_z adică au compoziția amestecului M, ceea ce înseamnă că toată masa s-a solidificat. Solidificarea amestecului M a început la temperatura t°_x și s-a terminat la t°_z, deci are un interval de solidificare.

În tot timpul solidificării, prin coborîrea temperaturii, compoziția lichidului se modifică după suprafața lichidus iar compoziția cristalelor mixte se modifică după suprafața solidus. La orice temperatură, în intervalul de solidificare, coexistă în echilibru un lichid și o soluție solidă cu compoziții date de intersecția conodei de temperatură cu suprafețele lichidus și solidus. Traseul de solidificare urmărește o linie de pantă a suprafeței



VIII.131. Traseu de solidificare-topire într-un sistem ternar cu izomorfie continuă.

lichidus și solidus. După legea fazelor, la fiecare temperatură fiind în echilibru două faze, una lichidă și alta solidă, echilibrul sistemului este monovariant și nu apar puncte cvadruple invariante. Prin solidificarea unei topituri se obține o masă omogenă alcătuită dintr-un singur fel de cristale mixte ternare de compoziția topiturii de la care s-a plecat, deși la început se formează cristale mixte de altă compoziție.

Topirea amestecurilor ternare este reciprocă solidificării. Astfel, prin ridicarea temperaturii, amestecul M începe topirea la temperatura t°_z, dată de intersecția perpendicularei ridicată în punctul M cu suprafața solidus (S_z), cînd apare o primă fază lichidă de compoziție l_z mai bogată în componenți fondanți B, C. Prin ridicarea temperaturii la t°_3, t°_2, t°_x compoziția lichidului se îmbogățește treptat în component A, avînd succesiv compozițiile l_3, l_2, l_x. La temperatura t°_x compoziția lichidului corespunde amestecului M, ceea ce înseamnă că tot amestecul a intrat în topitură și topirea s-a încheiat.

Concluzii

1. Procesul solidificării și topirii amestecurilor ternare din aceste sisteme se face într-un „interval de temperatură".

2. În tot timpul procesului de solidificare sau de topire cristalele mixte își modifică compoziția după linia de pantă corespunzătoare de pe suprafața solidus iar topitura după linia de pantă corespunzătoare de pe suprafața lichidus.

3. În tot timpul solidificării sau topirii, fiind în echilibru două faze, nu apare un punct cvadruplu invariant.

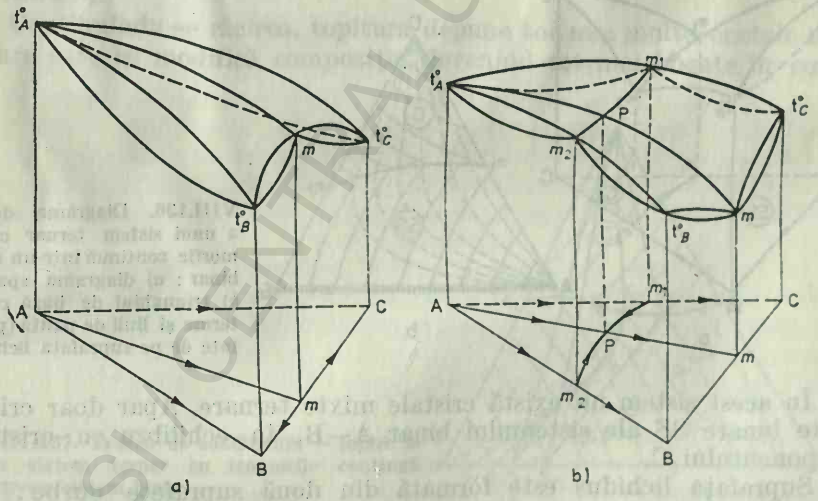
4. După solidificarea completă a topiturii ternare se obține în cazul asigurării stabilirii echilibrului o masă omogenă formată dintr-un singur fel de cristale mixte ternare care au compoziția topiturii de la care s-a plecat.

5. La solidificare, faza cristalină primară are întotdeauna un conținut mai ridicat în componentul care ridică punctul de topire al amestecului; iar la topire, faza lichidă primară este întotdeauna mai bogată în componentul fondant, adică în componentul care coboară punctul de topire al amestecului.

Tratamente termice. Pentru majoritatea sistemelor stabilirea echilibrelor este în general destul de greoaie. Datorită viscozității topiturilor o cristalizare ideală apare foarte rar. Așa cum s-a amintit deja la solidificarea amestecurilor din sisteme binare izomorfe, cristalele mixte primare se află în puține cazuri în situația de a putea intra în reacție cu restul topiturii în tot timpul procesului de solidificare. În cazul unei astfel de „cristalizări fracționate" final după încheierea procesului de solidificare sistemul nu este format dintr-o masă omogenă cu un singur fel de cristale mixte ci dintr-o masă eterogenă cu cristale mixte de diferite compoziții date de traseul ideal al solidificării (pentru exemplul din fig. VIII.134 cu compoziția de la S_x la M).

Sisteme ternare cu izomorfie continuă cu maxime și minime

La sistemele ternare cu izomorfie continuă obișnuite (cazul descris anterior) toate amestecurile ternare din sistem se solidifică respectiv se topesc într-un interval de temperatură. Există însă și sisteme ternare cu



VIII.135. Diagrame de faze spațiale ale unor sisteme ternare cu izomorfie continuă cu suprafețe (curbe) liquidus respectiv solidus, cu maxime și minime.

izomorfie continuă — la care suprafețele lichidus și solidus prezintă maxime și minime — în care unele amestecuri ternare se solidifică la o temperatură fixă ca un amestec eutectic.

În cazul sistemului cu diagrama din fig. VIII.135 a, suprafața lichidus prezintă o convexitate de-a lungul liniei $t^\circ_A m$; suprafețele lichidus

și solidus se ating atît în punctele t°_A, t°_B, t°_C cît și în m. Amestecul m nu are interval de solidificare și se comportă ca un amestec eutectic.

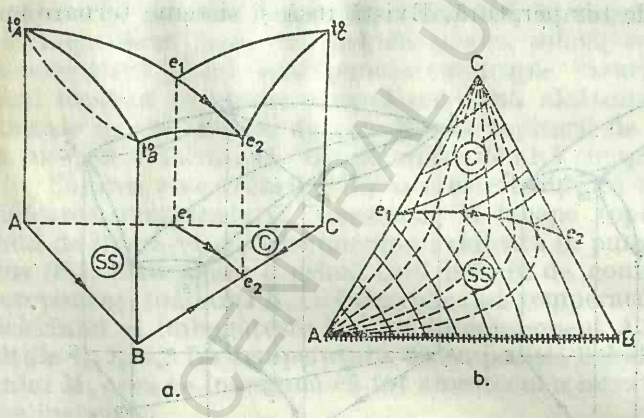
În cazul sistemului cu diagrama din fig. VIII.135 b, sistemele binar A—B și A—C au curbe lichidus cu maxim, iar sistemul B—C o curbă lichidus cu minim. Suprafața lichidus prezintă o denivelare în „șa" de-a lungul curbei $t^\circ_A m$, cu două maxime în m_1 și m_2 și un minim în m. Dacă suprafețele lichidus și solidus se ating de-a lungul curbelor $m_1 m_2$ și $t^\circ_A m$, atunci amestecurile cu compoziții date de proiecțiile acestor curbe nu au intervale de solidificare.

VIII.2.17.2. Sisteme ternare cu izomorfie parțială

VIII.2.17.2.1. Sistemul ternar cu izomorfie continuă într-un singur subsistem binar

Diagrama de faze a unui astfel de sistem poate arăta ca cea din fig. VIII.136 a. În fig. VIII.136 b este reprezentat triunghiul de bază cu proiecția izotermelor (linii continue) și a liniilor de pantă (linii întrerupte) de pe suprafața lichidus a diagramei de stare spațială a aceluiași sistem.

Sistemul ternar A—B—C cu diagrama din fig. VIII. 136 prezintă o izomorfie continuă în cadrul sistemului binar A—B. Sistemele binare B—C și A—C nu prezintă izomorfie; ele sînt sisteme elementare cu eutectic.



VIII.136. Diagrama de faze a unui sistem ternar cu izomorfie continuă într-un sistem binar: *a)* diagrama spațială; *b)* triunghiul de bază cu izoterme și linii de pantă (proiectate de pe suprafața lichidus).

În acest sistem nu există cristale mixte ternare. Apar doar cristale mixte binare SS ale sistemului binar A—B, în echilibru cu cristalele componentului C.

Suprafața lichidus este formată din două suprafețe curbe: $t^\circ_C - e_1 - e_2$ și $t^\circ_A - t^\circ_B - e_2 - e_1$ care se întîlnesc de-a lungul curbei eutectice $e_1 - e_2$. Proiecția acestei curbe împarte triunghiul de bază al diagramei sistemului în două compartimente de cristalizare primară C și SS.

O suprafață solidus nu există, nefiind cristale mixte ternare. Apare însă o curbă solidus a cristalelor mixte binare, a cărei proiecție se găsește pe latura AB a tiunghiului de bază.

Sistemul este lipsit de un eutectic ternar; toate amestecurile ternare se solidifică respectiv se topesc într-un interval de temperatură.

Din punct de vedere al mecanismului de solidificare, amestecurile ternare din acest sistem se împart în două grupe : a) Amestecurile din cîmpul de cristalizare primară a cristalelor mixte binare SS ; b) Amestecurile din cîmpul de cristalizare primară a componentului C.

Pentru stabilirea traseelor de solidificare-topire pe triunghiul de bază al diagramei sistemului se folosesc și aici, ca și în sistemul ternar cu izomorfie continuă, proiecțiile liniilor de pantă de pe suprafața lichidus. Pentru stabilirea fazelor care stau în echilibru la o temperatură anumită în intervalul de solidificare-topire, sînt necesare însă construcții geometrice suplimentare.

Exemple :

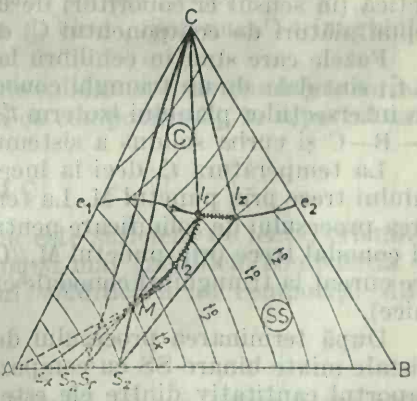
a. Solidificarea unui amestec din compartimentul de cristalizare primară a cristalelor mixte binare (fig. VII.137).

Ca exemplu se prezintă solidificarea topiturii cu compoziția M. Solidificarea ei începe la temperatura t_x° și are loc în două perioade.

Perioada 1 : de la $t_x^\circ \rightarrow t_r^\circ$

Amestecul M fiind situat în cîmpul de cristalizare primară a cristalelor mixte binare SS, topitura începe să se solidifice cu depunerea acestor cristale. Compoziția cristalelor ce se depun la atingerea temperaturii t_x° se determină prin construirea unei tangente în M la linia de pantă ce trece prin punctul M și prelungirea ei pînă ce intersectează latura AB a triunghiului ; intersecția S_x dă compoziția cristalelor mixte ce se depun la temperatura t_x°.

Continuîndu-se răcirea, topitura depune tot mai multe cristale mixte binare care își modifică compoziția devenind tot mai bogate în compo-



VIII.137. Traseu de solidificare — topire la un sistem ternar cu izomorfie continuă într-un sistem binar.

nentul B. În același timp topitura își schimbă compoziția după linia de pantă ce trece prin punctul M în sensul ei coborîtor, deci de la M spre l_r.

La o temperatură oarecare, t_2° de exemplu, sistemul este format din topitura l_2 și cristale mixte binare SS cu o compoziție care este dată de intersecția prelungirii dreptei l_2M cu latura AB a triunghiului ; deci din cristale mixte binare cu compoziția S_2. Raportul cantitativ între cele două

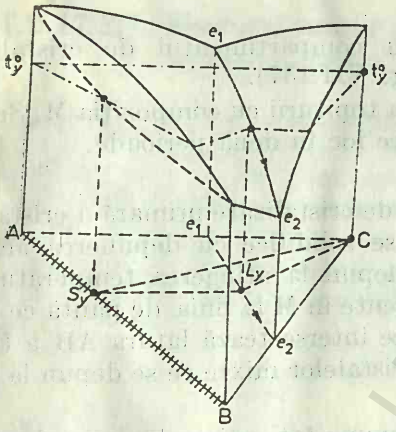
faze dat de regula pîrghiei care se aplică pe segmentul S_2l_2 cu punctul de sprijin M este:

Cristale mixte S_2: topitura $l_2 = |Ml_2| : |MS_2|$.

Perioada 1 se termină la atingerea temperaturii t°_r, cînd sistemul este format dintr-o topitură cu compoziția l_r și cristale mixte binare, cu compoziția S_r.

Perioada a 2-a: de la $t^\circ_r \rightarrow t^\circ_z$

Cu atingerea temperaturii t°_r, cînd compoziția topiturii este marcată de un punct care se găsește pe curba eutectică, încep să se depună alături de cristalele mixte SS și cristale ale componentului C.



VIII.138. Determinarea triunghiului conodal al unui echilibru într-un sistem ternar cu izomorfie continuă într-un sistem binar.

În această perioadă compoziția topiturii se modifică după curba eutectică (în sensul ei coborîtor) de la l_r la l_z; iar cristalele mixte, care se depun alături de componentul C, de la S_r la S_z.

Fazele care stau în echilibru la o temperatură oarecare t°_y ($t^\circ_r < t^\circ_y < t^\circ_z$) sînt date de un triunghi conodal S_yl_yC (fig. VIII.138) dat de proiecția intersecțiilor planului izoterm t°_y cu curba eutectică a sistemului ternar A—B—C și curba solidus a sistemului binar A—B.

La temperatura t°_r, deci la începutul perioadei a 2-a, „cateta" triunghiului trece prin punctul M. La terminarea perioadei a 2-a, deci la încheierea procesului de solidificare pentru amestecul M, „ipotenuza" triunghiului conodal trece prin punctul M. (Catetă și ipotenuză sînt denumiri folosite curent la triunghiuri conodale cu toate că nu sînt triunghiuri dreptunghice).

După terminarea procesului de solidificare sistemul este format din cristale mixte binare SS cu compoziția S_z și cristale ale componentului C. Raportul cantitativ dintre ele este dat de regula pîrghiei (fig. VIII.137) și anume:

Cristale S_z: cristale $C = |CM| : |MS_z|$

b. Solidificarea unui amestec din compartimentul de cristalizare primară a componentului C (fig. VIII.139).

Solidificarea topiturii cu compoziția M_1 începe la temperatura $t^\circ_{M_1}$ și are loc în două perioade.

Perioada 1 : de la $t^\circ_{M_1} \rightarrow t^\circ_r$

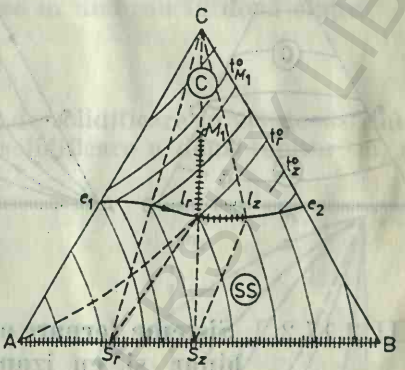
Se depun cristale C, iar topitura își modifică compoziția de la M_1 la l_r.

La atingerea temperaturii t°_r sistemul este format din cristale C și o topitură cu compoziția l_r, în raportul cantitativ :

Cristale C : liq $l_r = |M_1r| : |M_1C|$

Perioada a 2-a : de la $t^\circ_r \rightarrow t^\circ_z$

Cristalizează simultan cristale C și cristale mixte SS.



VIII.139. Traseu de solidificare-topire la un sistem ternar cu izomorfie continuă într-un sistem binar.

Compoziția primelor cristale mixte care apar la atingerea temperaturii t°_r este dată de triunghiul conodal al izotermei $t^\circ_r(\Delta l_r C S_r)$, adică : S_r. În triunghiul de bază ABC, acest triunghi conodal se obține prin construirea unei tangente la linia de pantă Al_r în punctul l_r și prelungirea ei pînă la intersecția cu latura AB.

În această perioadă traseul de solidificare urmează curba eutectică e_1e_2 de la l_r pînă la l_z (variația compoziției topiturii în această perioadă) iar cristalele mixte își modifică compoziția de la S_r la S_z.

Procesul solidificării se termină la t°_z, cînd „ipotenuza" triunghiului conodal trece prin punctul M_1.

Final, după terminarea procesului de solidificare, sistemul este format din cristale C și cristale mixte binare SS cu compoziția S_z, în raportul cantitativ :

Cristale (C) : $SS(S_z) = |M_1S_z| : |M_1C|$

Trebuie precizat că dacă răcirea nu este suficient de lentă, cristalele mixte primare S_x, mai bogate în A, nu-și mai modifică compoziția și cristalele mixte care se depun în timpul solidificării au compoziții diferite (cristalizare zonară).

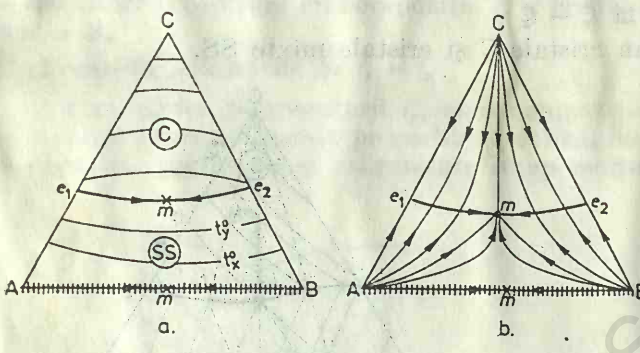
Sistemul ternar cu izomorfie continuă într-un singur sistem binar avînd o curbă lichidus cu un minim.

Este un caz particular al sistemului ternar cu izomorfie continuă într-un sistem binar.

În sistemul ternar A—B—C din fig. VIII.140 a, sistemul binar A—B are o curbă lichidus cu un minim m.

În acest caz și curba eutectică a sistemului e_1 — e_2 are implicit un punct de minim m.

Liniile de pantă ale sistemului (fig. VIII.140 b) pornesc din două maxime t^0_A și t^0_B; particularitate de care trebuie ținut cont la interpretarea acestor diagrame.

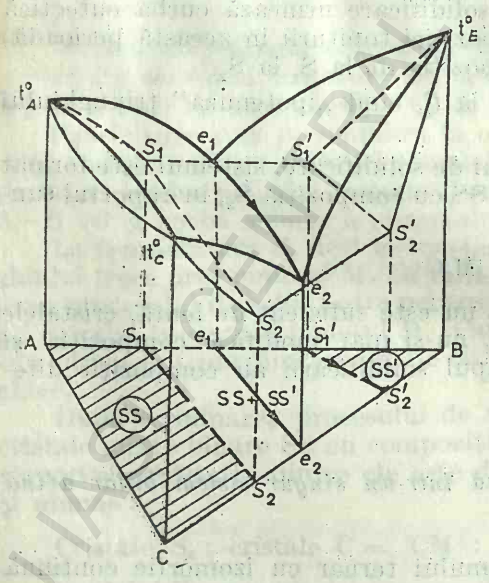


VIII.140. Diagrame de faze ale unor sisteme ternare cu izomorfie într-un sistem binar cu curbe limită cu minim.

VIII.2.17.2.2. Sisteme ternare cu izomorfie continuă într-un sistem binar și cu izomorfie parțială cu eutectic în două sisteme binare

Diagrama spațială de faze a unui astfel de sistem este dată în fig. VIII.141.

Sistemul ternar A—B—C prezintă o „izomorfie totală" în sistemul binar A—C și o „izomorfie parțială cu eutectic" în sistemul A—B și B—C.



VIII.141. Diagrama de faze spațială a unui sistem ternar cu izomorfie continuă într-un sistem binar și cu izomorfie parțială cu eutectic în două sisteme binare.

Suprafața lichidus a sistemului este formată din două suprafețe curbe (mameloane): $e_1 - t^\circ_B - e_2$ și $e_1 - e_2 - t^\circ_C - t^\circ_A$, care se întîlnesc de-a lungul curbei eutectice $e_1 - e_2$.

Suprafața solidus este formată tot din două suprafețe curbe $S'_1 - t^\circ_B - S'_2$ și $S_1 - S_2 - t^\circ_C - t^\circ_A$ care sînt unite prin planul $S_1 - S_2 - S'_2 - S'_1$.

Liniile $S_1\ S_2$ și $S'_1\ S'_2$ sînt linii limitătoare de izomorfie ale cristalelor mixte ternare SS și SS'. Proiecțiile lor pe triunghiul de bază al sistemului împart amestecurile ternare în:

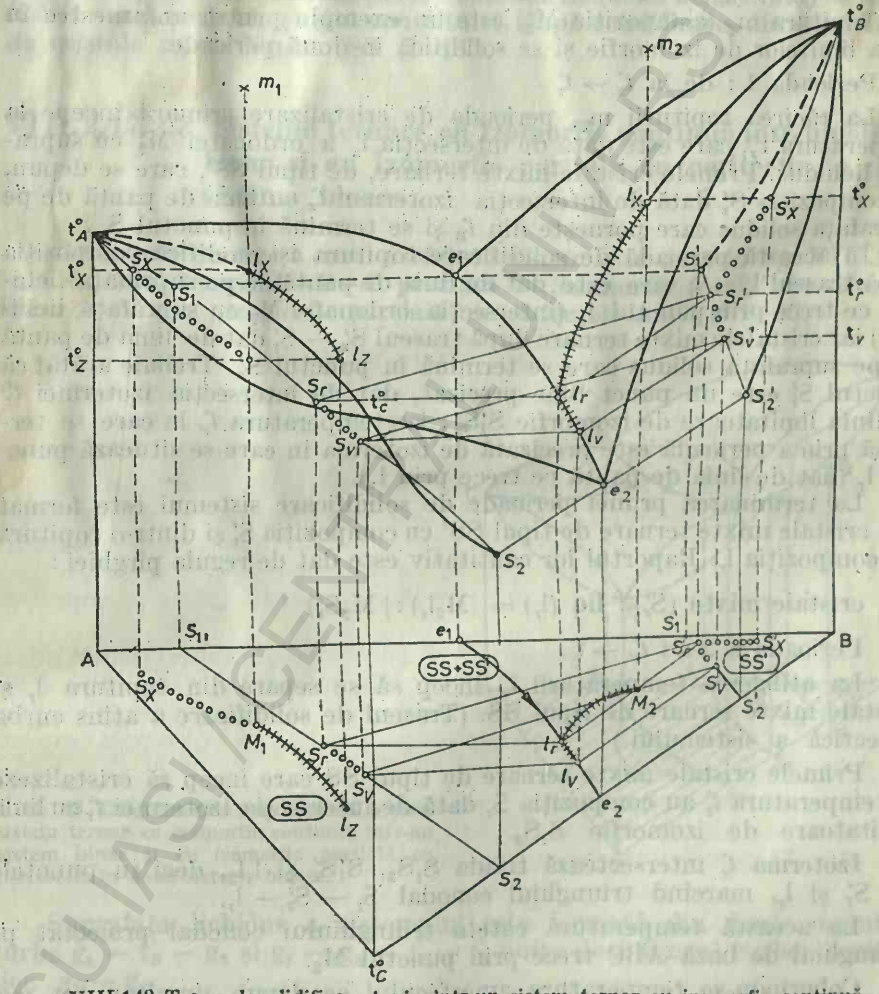
a. Amestecuri în limitele izomorfiei (zonele haşurate).

b. Amestecurile în afara limitelor de izomorfie (zona nehaşurată).

După cum amestecurile se află în limitele izomorfiei sau în afara lor ele se solidifică respectiv se topesc în una sau în două etape.

Mecanismul solidificării și topirii

Pentru explicarea mecanismului de solidificare în aceste sisteme sînt descrise în continuare procesele de solidificare a două topituri m_1 și m_2 (fig. VIII.142).



VIII.142. Trasee de solidificare-topire într-un sistem ternar cu izomorfie continuă într-un sistem binar și cu izomorfie parțială cu eutectic în două sisteme binare.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

a. Solidificarea topiturii m_1

Topitura m_1 (compoziția M_1) este exemplul unui amestec aflat în limitele izomorfiei și se solidifică într-o singură etapă ca și amestecurile ternare dintr-un sistem ternar cu izomorfie continuă.

Solidificarea începe la temperatura t_x°, dată de intersecția (l_x) a ordonatei M_1 cu suprafața lichidus, și se termină la temperatura t_z°, dată de intersecția (S_m) ordonatei M_1 cu suprafața solidus. În timpul solidificării topitura își modifică compoziția după traseul $l_x - l_z$ dat de linia de pantă de pe suprafața lichidus care trece prin punctul l_x (intersecția ordonatei M_1 cu suprafața lichidus) iar cristalele mixte ternare SS după traseul $S_x - S_m$ dat de linia de pantă de pe suprafața solidus care trece prin punctul S_m (intersecția ordonatei M_1 cu suprafața solidus).

După solidificare, sistemul este alcătuit dintr-un singur fel de cristale mixte ternare de tipul SS avînd compoziția $S(M_1)$.

b. Solidificarea topiturii m_2

Topitura m_2 (compoziția M_2) este un exemplu pentru un amestec în afara limitelor de izomorfie și se solidifică în două perioade.

Perioada 1 : de la $t_x^\circ \rightarrow t_r^\circ$

La răcirea topiturii m_2, perioada de cristalizare primară începe la temperatura t_x°, care este dată de intersecția l_x a ordonatei M_2 cu suprafața lichidus. Primele cristale mixte ternare, de tipul SS′, care se depun, au compoziția S'_x dată de intersecția izotermei t_x° cu linia de pantă de pe suprafața solidus care pornește din t_B° și se termină în punctul $S_{r'}$.

În această perioadă de solidificare topitura își modifică compoziția după traseul $l_x - l_r$ care este dat de linia de pantă de pe suprafața lichidus ce trece prin punctul l_x (intersecția ordonatei M_2 cu suprafața lichidus) iar cristalele mixte ternare după traseul $S'_x - S'_r$ dat de linia de pantă de pe suprafața solidus care se termină în punctul S'_r. Trebuie arătat că punctul S'_r este un punct bine precizat, dat de intersecția izotermei $t_{r'}^\circ$ cu linia limitatoare de izomorfie $S'_1S'_2$; iar temperatura $t_{r'}^\circ$ la care se termină prima perioadă este precizată de izoterma în care se situează punctul l_r (dat de linia de pantă ce trece prin l_x).

La terminarea primei perioade de solidificare sistemul este format din cristale mixte ternare de tipul SS′ cu compoziția S'_r și dintr-o topitură cu compoziția l_r. Raportul lor cantitativ este dat de regula pîrghiei :

$$\text{cristale mixte } (S'_r) : \text{liq } (l_r) = |M_2l_r) : |M_2S'_r)$$

Perioada a 2-a : $t_{r'}^\circ \rightarrow t_v^\circ$

La atingerea temperaturii $t_{r'}^\circ$ încep să se separe din topitura l_r și cristale mixte ternare de tipul SS. (Traseul de solidificare a atins curba eutectică a sistemului.)

Primele cristale mixte ternare de tipul SS care încep să cristalizeze la temperatura t_r° au compoziția S_r dată de intersecția izotermei t_r° cu linia limitatoare de izomorfie S_1S_2.

Izoterma t_r° intersectează triada S_1S_2, $S'_1S'_2$ și l_1l_2, deci în punctele S_r, S'_r și l_r, marcînd triunghiul conodal $S_r - S'_r - l_r$.

La această temperatură cateta triunghiului conodal proiectat pe triunghiul de bază ABC trece prin punctul M_2.

Coborîndu-se temperatura amestecului se depun simultan tot mai multe cristale mixte ternare de tipul SS și SS′ care, concomitent își modi-

fică compoziția după liniile limită S_1S_2 și $S_1'S_2'$ de la S_r la S_v respectiv de la S_r' la S_v'. În același timp odată cu consumarea topiturii ea își schimbă compoziția de la l_r la l_v.

Solidificarea se termină la temperatura t_v°, cînd ipotenuza triunghiului conodal al fazelor trece prin punctul M_2.

După solidificarea topiturii cu compoziția M_2, sistemul este format din două feluri de cristale ternare (de tipul SS și SS') cu compoziția S_v și S_v'. Raportul lor cantitativ este dat de regula pîrghiei.

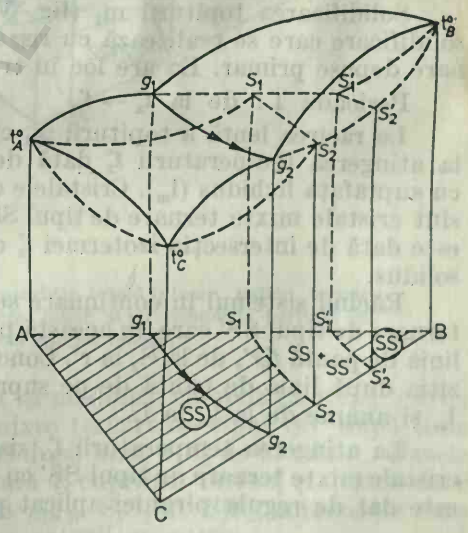
Cristale SS : cristale SS' = $|M_2S_v'|$: $|S_vM_2|$

Reguli de solidificare și de parageneză : Amestecurile ternare a căror compoziție este cuprinsă în limitele izomorfiei (zonele haşurate din fig. VIII.141) se solidifică într-o singură perioadă și sînt constituite, după solidificare, dintr-un singur tip de cristale mixte (SS sau SS'). Amestecurile ternare cuprinse în afara limitelor de izomorfie (zona nehaşurată) se solidifică în două perioade și sînt constituite, după solidificare, din două tipuri de cristale mixte limită (SS și SS').

VIII.2.17.2.3. Sisteme ternare cu izomorfie continuă într-un sistem binar și cu izomorfie parțială cu peritectic în două sisteme binare

Diagrama de faze a unui astfel de sistem este dată în fig. VIII.143.

Sistemul ternar A—B—C prezintă o „izomorfie totală" în sistemul binar A—C și o „izomorfie parțială" în sistemele A—B și B—C.



VIII.143. Diagrama de faze spațială a unui sistem ternar cu izomorfie continuă într-un sistem binar și cu izomorfie parțială cu peritectic în două sisteme binare.

Suprafața lichidus a sistemului este formată din două suprafețe curbe $g_1 - t_B^\circ - g_2$ și $g_1 - g_2 - t_C^\circ - t_A^\circ$ unite de-a lungul curbei peritectice $g_1 - g_2$.

Suprafața solidus este formată tot din două suprafețe curbe $S_1' - t_B^\circ - S_2'$ și $S_1 - S_2 - t_C^\circ - t_A^\circ$ unite prin planul $S_1 - S_2 - S_2' - S_1'$

Liniile S_1S_2 și $S_1'S_2'$ marchează compoziția cristalelor mixte limită ternare SS și SS'. Proiecțiile lor pe triunghiul de bază a sistemului împart amestecurile ternare în : a) Amestecuri în limitele izomorfiei (zonele haşurate); b) Amestecuri în afara limitelor de izomorfie (zona nehaşurată).

După cum amestecurile ternare din acest sistem au compoziții cuprinse în limitele izomorfiei sau în afara limitei de izomorfie, ele sînt formate, după solidificarea topiturilor, dintr-un singur tip de cristale mixte ternare SS sau SS', sau din două tipuri de cristale mixte limită SS și SS'.

Mecanismul solidificării (topirii)

Prezența unei curbe peritectice (de resorbție) g_1—g_2 în diagrama de stare a acestui sistem indică că unele topituri se solidifică cu resorbția fazei solide depusă primar și determină împărțirea amestecurilor din punct de vedere al mecanismului de solidificare în trei categorii :

a. Amestecuri ale căror topituri se solidifică fără resorbție (amestecurile din zonele : S_1' — B — S_2' și A — g_1 — g_2 — C).

b. Amestecurile ale căror topituri se solidifică cu resorbție parțială a cristalelor mixte ternare depuse primar (amestecurile din zona : S_1 — —S_1' — S_2' — S_2).

c. Amestecuri ale căror topituri se solidifică cu resorbție totală a cristalelor mixte ternare depuse primar (amestecurile din zona : g_1 — S_1 — S_2 — g_2).

Cristalizarea topiturilor ternare care se solidifică fără resorbție se face într-o singură etapă întocmai ca și solidificarea topiturilor ternare dintr-un sistem ternar cu izomorfie continuă.

Solidificarea topiturii m_1 (fig. VIII.144) este un exemplu pentru o solidificare care se realizează cu resorbția totală a cristalelor mixte ternare depuse primar. Ea are loc în trei etape, după cum urmează :

Perioada 1 : de la $t_x^\circ \rightarrow t_r^\circ$.

La răcirea lentă a topiturii m_1 cu compoziția M_1, solidificarea începe la atingerea temperaturii t_x° dată de intersecția ordonatei punctului M_1 cu suprafața lichidus (l_m). Cristalele care se depun la această temperatură sînt cristale mixte ternare de tipul SS' cu compoziția S_x, compoziție care, este dată de intersecția izotermei t_x° cu linia de pantă $t_B^\circ r'$ de pe suprafața solidus.

Răcind sistemul în continuare se depun tot mai multe cristale mixte ternare de tipul SS' care, în această perioadă, își modifică compoziția după linia de pantă $t_B^\circ r'$, de la S_x la r'. Concomitent, topitura își schimbă compoziția după linia de pantă de pe suprafața lichidus, ce trece prin punctul l_m și anume de la l_m la l_r.

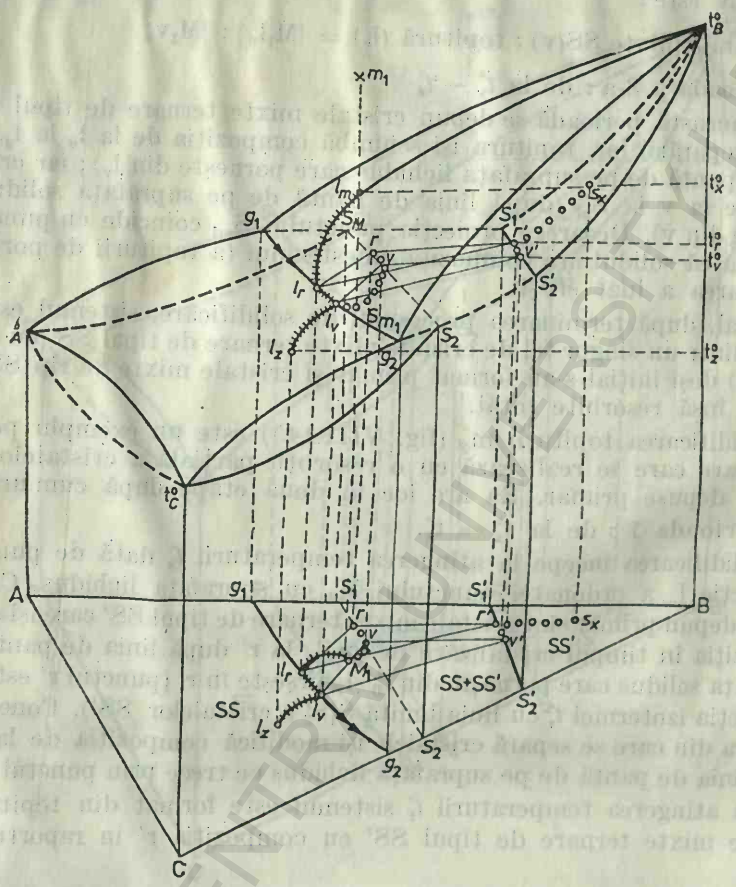
La atingerea temperaturii t_r°, sistemul este format din topitura l_r și cristale mixte ternare de tipul SS' cu compoziția r'. Raportul lor cantitativ este dat de regula pîrghiei aplicat pe segmentul $l_r r'$.

Cristale mixte (r') : topitură (l_r) = $|M_1 l_r| : |M_1 r'|$

Perioada 2-a : de la $t_r^\circ \rightarrow t_v^\circ$

Perioada a doua începe odată cu atingerea curbei peritectice g_1g_2 de către traseul de solidificare. În această perioadă are loc reacția : SS' + +liq $\rightleftharpoons$ SS cu resorbția totală a cristalelor mixte ternare de tipul SS'

depuse primar. Prezente fiind trei faze, echilibrul sistemului este monovariant și resorbția are loc într-un interval de temperatură (de la t°_r la t°_v). Primele cristale mixte ternare de tipul SS care apar la temperatura t°_r au compoziția r dată de intersecția izotermei t°_r cu curba limitatoare de izomorfie ($S_1 - S_2$) a cristalelor mixte de tipul SS.



VIII.144. Traseu de solidificare cu resorbție totală într-un sistem ternar cu izomorfie continuă într-un sistem binar și cu izomorfie parțială cu peritectic în două sisteme binare.

În tot timpul resorbției topitura își modifică compoziția după curba peritectică de la l_r la l_v; cristalele mixte ternare de tipul SS' după linia $S'_1S'_2$ de la r' la v' iar cele de tipul SS după linia S_1S_2 de la r la v. Fazele care stau în echilibru la o temperatură t°_x cuprinsă între t°_r și t°_v sînt date de intersecțiile izotermei t°_x cu triada g_1g_2, S_1S_2 și $S'_1S'_2$, intersecție care formează triunghiul conodal al temperaturii respective.

Trebuie precizat că deoarece în acest sistem curba peritectică g_1g_2 (lichidus) nu este cuprinsă între curbele S_1S_2 și $S'_1S'_2$ (solidus) ci situată în exteriorul acestora (spre deosebire de sistemul ternar precedent cu eutectic), aici la începutul perioadei a 2-a „ipotenuza" triunghiului conodal trece

prin punctul ce dă compoziția amestecului (M_1) iar la sfîrșitul perioadei „cateta" triunghiului.

În momentul cînd toate cristalele ternare mixte de tipul SS' s-au resorbit (la terminarea perioadei a 2-a) sistemul este format din cristale mixte ternare de tipul SS cu compoziția v și din topitură l_v. Raportul lor cantitativ este :

Cristale mixte SS(v) : topitură (l_v) = $|M_1l_v| : |M_1v|$

Perioada a 3-a : de la $t_v^\circ - t_z^\circ$

În această perioadă se depun cristale mixte ternare de tipul SS. În timpul separării lor, topitura își schimbă compoziția de la l_v la l_z, (după linia de pantă de pe suprafața lichidus care pornește din l_v) ; iar cristalele mixte de la v la S_m (după linia de pantă de pe suprafața solidus care pornește din v). Deoarece proiecția punctului S_{m1} coincide cu punctul M_1 înseamnă că solidul are compoziția amestecului (a topiturii de pornire) și solidificarea a luat sfîrșit.

Final, după terminarea procesului de solidificare, sistemul este constituit dintr-un singur fel de cristale mixte ternare de tipul SS (cu compoziția M_1) deși inițial s-au format primar și cristale mixte de tip SS', care au fost însă resorbite total.

Solidificarea topiturii m_2 (fig. VIII.145) este un exemplu pentru o solidificare care se realizează cu o resorbție parțială a cristalelor mixte ternare depuse primar. Ea are loc în două etape după cum urmează :

Perioada 1 : de la $t_x^\circ \rightarrow t_r^\circ$.

Solidificarea începe la atingerea temperaturii t_x° dată de punctul de intersecție l_m a ordonatei punctului M_2 cu suprafața lichidus. Cristalele care se depun primar sînt cristale mixte ternare de tipul SS' care își schimbă compoziția în timpul cristalizării de la S_x la r' după linia de pantă de pe suprafața solidus care pornește din t_B° și sfîrșește în r' (punctul r' este dat de intersecția izotermei t_r° cu linia limită $S_1'S_2'$ a cristalelor SS'). Concomitent topitura din care se separă cristalele își modifică compoziția de la l_m la l_r după linia de pantă de pe suprafața lichidus ce trece prin punctul l_m.

La atingerea temperaturii t_r° sistemul este format din topitura l_r și cristale mixte ternare de tipul SS' cu compoziția r' în raportul cantitativ :

Cristale mixte r' : topitura $l_r = |M_2l_r| = |M_2r'|$

Perioada a 2-a : de la $t_r^\circ \rightarrow t_v^\circ$

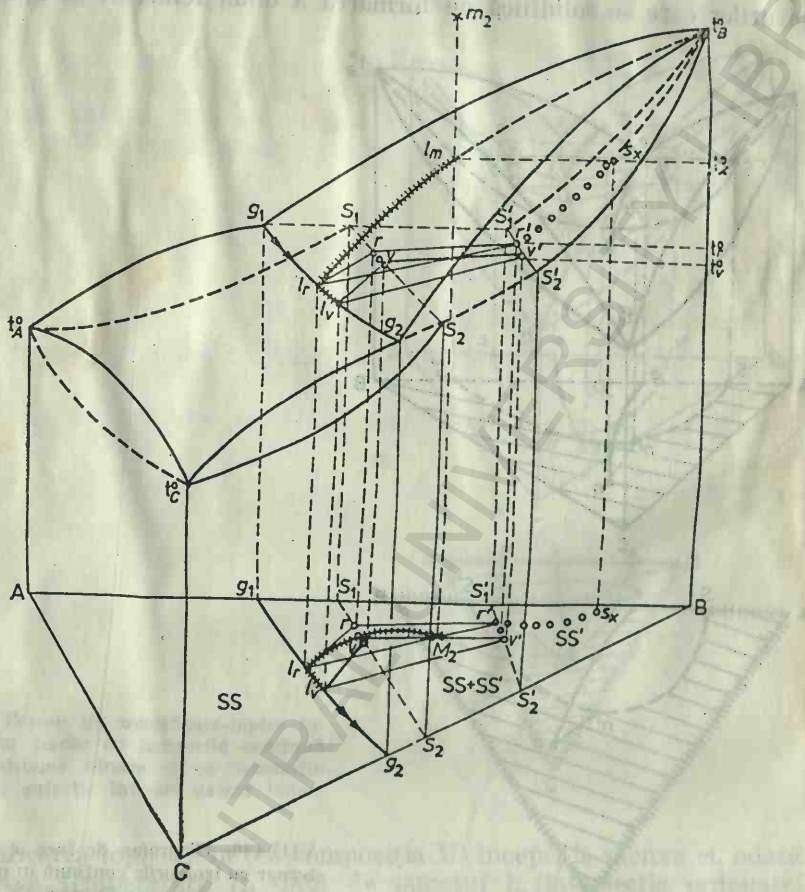
Ea începe în momentul în care traseul de solidificare atinge curba peritectică g_1g_2 (la temperatura t_r°). În această perioadă are loc resorbția cristalelor SS' cu formarea cristalelor SS după reacția : $SS' + liq \rightleftarrows SS$. Resorbția este parțială deoarece la epuizarea topiturii (cînd solidificarea este încheiată) mai coexistă cristale de tipul SS'.

Fazele care stau în echilibru la o temperatură oarecare cuprinsă între t_r° și t_v° sînt date de triunghiul conodal al temperaturii respective (care rezultă din intersecțiile planului izoterm al temperaturii respective, cu triada g_1g_2, S_1S_2 și $S_1'S_2'$).

La temperatura t_r°, „ipotenuza" triunghiului conodal trece prin punctul care dă compoziția amestecului iar la terminarea solidificării „cateta" lui.

Final, la terminarea solidificării (t_v°) masa este formată din două feluri de cristale mixte ternare de tipul SS și SS', avînd compozițiile v și v'. Raportul lor cantitativ este

$$\text{Cristale SS} : \text{Cristale SS}' = |M_2v'| : |M_2v|$$



VIII.145. Traseu de solidificare cu resorbție parțială într-un sistem ternar cu izomorfie continuă într-un sistem binar și cu izomorfie parțială cu peritectic în două sisteme binare

VIII.2.17.2.4. Sistemul ternar cu izomorfie continuă în două sisteme binare și parțială într-un sistem binar

a. Cazul cînd diagrama subsistemului binar cu izomorfie parțială are un eutectic.

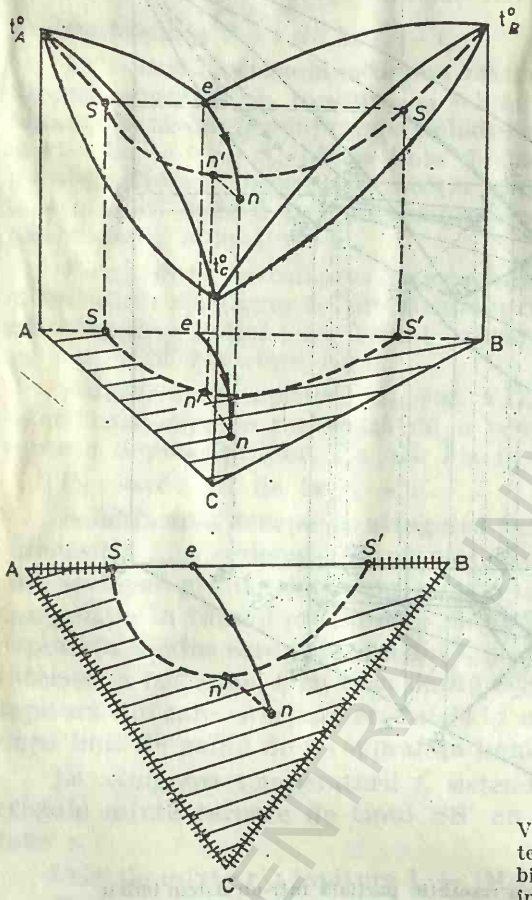
Diagrama de faze a unui astfel de sistem este dată în fig. VIII.146.

Sistemul ternar A—B=C cu diagrama din figură prezintă o izomorfie continuă în sistemele binare A—C și B—C și o izomorfie parțială în sistemul A—B.

Suprafaţa lichidus este formată din două suprafeţe curbe, care se întretaie după curba eutectică : en.

Suprafaţa solidus prezintă două suprafeţe curbe care coboară din vîrfurile t°_A şi t°_B şi se unesc de-a lungul curbei limitătoare de izomorfie S—n'—S'.

Liniile Sn' şi S'n' marchează compoziţia cristalelor mixte ternare a topiturilor care se solidifică cu formarea a două feluri de soluţii solide.



VIII.146, Diagrama de faze a unui sistem ternar cu izomorfie continuă în două sisteme binare şi cu izomorfie parţială cu eutectic într-un sistem binar.

Proiecţiile lor pe triunghiul de bază al sistemului împart amestecurile ternare în :

a) Amestecuri în limitele izomorfiei (zona haşurată).

b) Amestecuri în afara limitelor de izomorfie (zona nehaşurată).

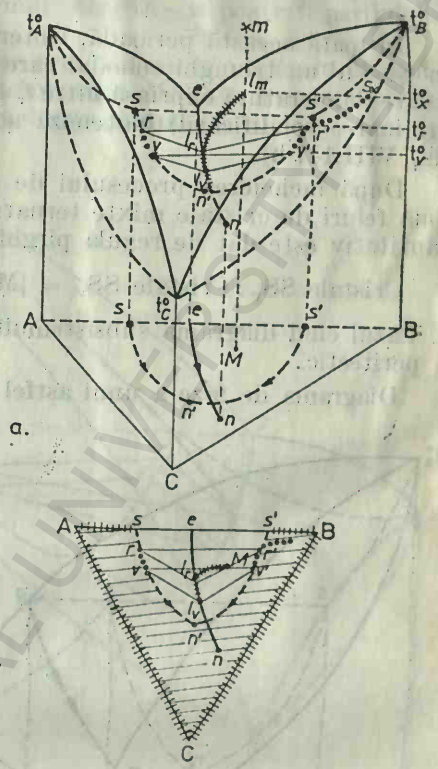
Mecanismul solidificării (topirii)

După cum amestecurile se află în limitele izomorfiei ternare sau nu, ele se solidifică respectiv se topesc în una sau în două etape.

Amestecurile situate în limitele izomorfiei sînt alcătuite după solidificare dintr-o soluţie solidă omogenă, iar cele cuprinse în afara limitei de izomorfie ternară din cristale mixte cu două compoziţii diferite.

Solidificarea respectiv topirea amestecurilor situate în limitele izomorfiei ternare are loc ca și solidificarea respectiv topirea unui amestec din sistemul ternar cu izomorfie continuă.

În fig. VIII.147 este dat ca exemplu traseul de solidificare-topire a unui amestec M situat în afara limitei de izomorfie.



VIII.147. Traseu de solidificare-topire într-un sistem ternar cu izomorfie continuă în două sisteme binare și cu izomorfie parțială cu eutectic într-un sistem binar.

Solidificarea topiturii m (cu compoziția M) începe, la răcirea ei, odată cu atingerea temperaturii t°_x, dată de punctul l_m (intersecția ordonatei punctului M cu suprafața liquidus) și are loc în două etape:

Perioada 1: de la $t^\circ_x \rightarrow t^\circ_r$.

În această perioadă se formează cristale mixte ternare, care își modifică compoziția în timpul cristalizării de la S_x la r′ după linia de pantă $t^\circ_B r'$ de pe suprafața solidus. În același timp topitura își schimbă compoziția de la l_m la l_r după linia de pantă $t^\circ_B l_r$ de pe suprafața lichidus.

La sfîrșitul acestei perioade sistemul este format din două faze: din cristale mixte SS′ cu compoziția r′ și o topitură cu compoziția l_r. Raportul lor cantitativ este dat de regula pîrghiei (fig. VIII.147 b):

Cristale r′ : liq $l_r = |l_r M| : |Mr'|$

Perioada a 2-a: de la $t^\circ_r \rightarrow t^\circ_v$

Odată ce traseul de solidificare atinge curba eutectică en, încep să cristalizeze alături de cristale mixte ternare cu compoziția r′ și cristale

mixte ternare cu compoziția r. Compoziția „r" este dată de intersecția izotermei t_r° cu linia limită de izomorfie S — n'.

În această perioadă, în timpul solidificării, topitura și cristalele mixte își modifică compozițiile în sensul coborîtor al curbei cutectice e n și al liniilor limitătoare de izomorfie Sn' și S'n'. Topitura își modifică compoziția de la l_r la l_v, iar cristalele mixte ternare de la r' la v', respectiv de la r la v.

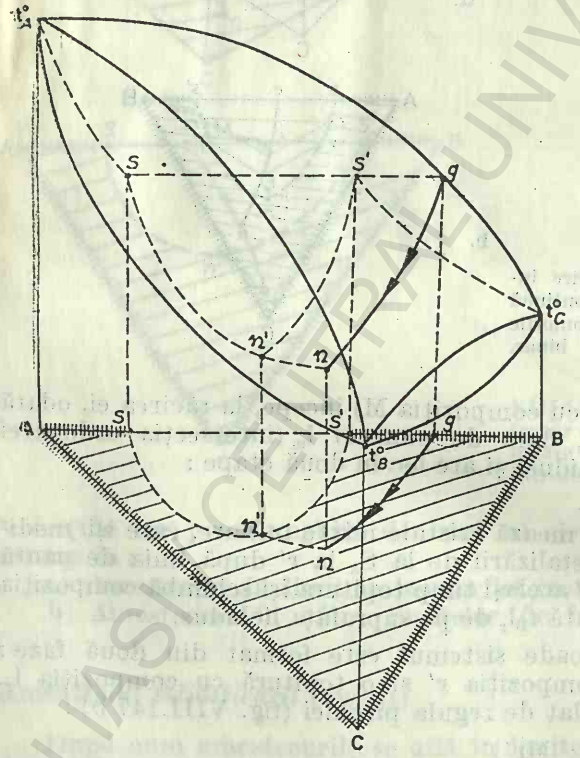
În toată această perioadă, izotermele dau prin intersecția triadei e n, Sn' și S'n' un triunghi conodal care indică fazele ce stau în echilibru la fiecare temperatură cuprinsă între t_r° și t_v°. La sfîrșitul perioadei (adică după terminarea solidificării) ipotenuza acestui triunghi trece prin punctul M (fig. VIII.147 b).

După încheierea procesului de solidificare sistemul este format din două feluri de cristale mixte ternare cu compoziția v și v'. Raportul lor cantitativ este dat de regula pîrghiei:

$$\text{Cristale } SS_v : \text{Cristale } SS_{v'} = |Mv'| : |Mv|$$

b. Cazul cînd diagrama subsistemului binar cu izomorfie parțială are un peritectic.

Diagrama de faze a unui astfel de sistem este dată în fig. VIII.148.



VIII.148. Diagrama de faze a unui sistem ternar cu izomorfie continuă în două sisteme binare și cu izomorfie parțială cu peritectic într-un sistem binar.

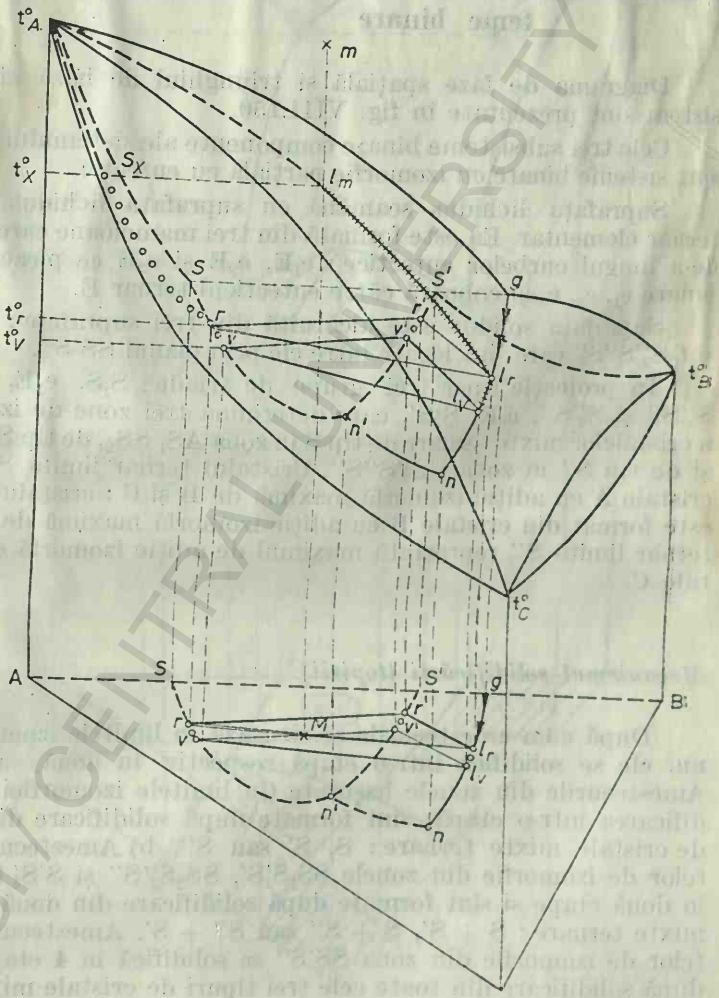
Sistemul ternar A—B—C cu diagrama din figură prezintă o izomorfie continuă în sistemele binare A—C și B—C și o izomorfie parțială în sistemul A—B.

Suprafața lichidus este formată dintr-o suprafață bombată în sus care prezintă o inflexiune de-a lungul curbei peritectice : gn.

Suprafața solidus este o suprafață bombată în jos mărginită de curbele solidus $t^\circ_A - t^\circ_B$, $t^\circ_B - t^\circ_C$ S′ $- t^\circ_C$ S $- t^\circ_A$ și curbele limitătoare de izomorfie S—n′ și S′—n′.

Topiturile amestecurilor ale căror trasee de topire-solidificare ating curba peritectică gn se solidifică cu o resorbție a cristalelor care se depun primar ; resorbție care ca și în sistemul binar A—B poate fi parțială sau totală.

În diagrama din fig. VIII.149 se prezintă ca un exemplu traseul de solidificare a unei topituri m (cu compoziția M) care se solidifică cu o resorbție parțială a cristalelor care se depun primar.



VIII.149 Traseu de solidificare-topire într-un sistem ternar cu izomorfie continuă în două sisteme binare și cu izomorfie parțială cu peritectic într-un sistem binar.

Solidificarea are loc în două perioade și anume :

Perioada 1 : $t^\circ_x \rightarrow t^\circ_r$

$$\text{liq}(M \rightarrow l_r) \rightarrow SS\ (S_x \rightarrow r)$$

Perioada a 2-a : $t^\circ_r \rightarrow t^\circ_v$ (de resorbție)

$$SS(r \rightarrow v) + liq(l_r \rightarrow l_v) \rightarrow SS(r' \rightarrow v')$$

După consumarea topiturii (la atingerea temperaturii t°_v) sistemul solidificat este format din cristale mixte cu o compoziție v și v' într-un raport cantitativ :

Cristale SS(v) : Cristale SS(v') = |Mv'| : |Mv|

VIII.2.17.2.5. Sisteme ternare cu izomorfie parțială în trei sisteme binare

Diagrama de faze spațială și triunghiul de bază al unui astfel de sistem sînt prezentate în fig. VIII.150.

Cele trei subsisteme binare componente ale sistemului ternar A—B—C sînt sisteme binare cu izomorfie parțială cu eutectic.

Suprafața lichidus seamănă cu suprafața lichidus al unui sistem ternar elementar. Ea este formată din trei mameloane care se intersectează de-a lungul curbelor eutectice : e_1E, e_2E și e_3E ce pleacă din eutecticile binare e_1, e_2, e_3 și coboară către eutecticul ternar E.

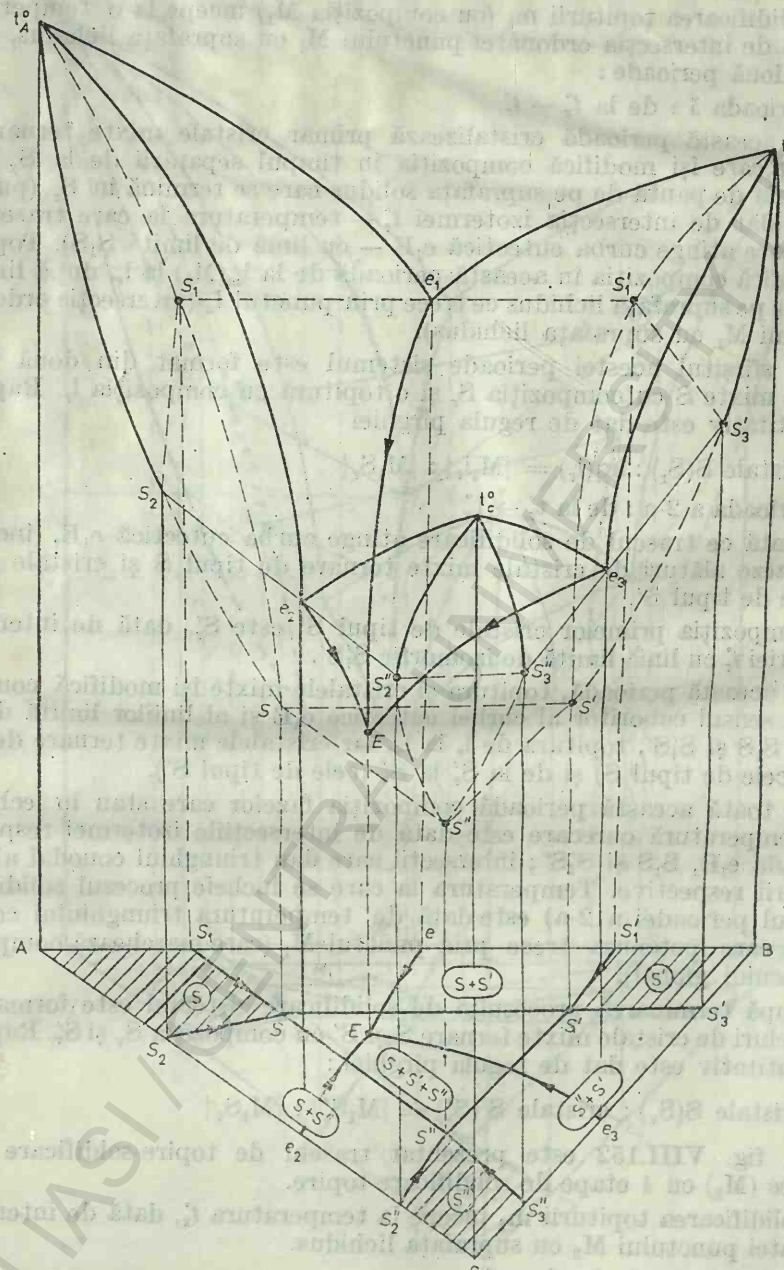
Suprafața solidus este alcătuită din trei suprafețe : $t^\circ_A S_1 S S_2$, $t^\circ_B S'_1 S' S'_3$ și $t^\circ_C S''_2 S'' S''_3$ care sînt legate între ele prin planul SS'S''.

În proiecție apar trei grupe de triade: S_1S, e_1E, S'_1S' ; S_2S, e_2E, S''_2S'' și S'_3S'', e_3E, S'_3S', care determină trei zone de izomorfie ternară : a cristalelor mixte ternare de tip S în zona $AS_1\ SS_2$, de tip S' în zona $BS'_1S'_3S'$ și de tip S'' în zona $CS''_2S''S''_3$. Cristalul ternar limită S este format din cristale A cu adiție izomorfă maximă de B și C : cristalul ternar limită S' este format din cristale B cu adiție izomorfă maximă de A și C ; cristalul ternar limită S'' reprezintă maximul de adiție izomorfă de A și B în cristale C.

Mecanismul solidificării (topirii).

După cum amestecurile se situează în limitele izomorfiei ternare sau nu, ele se solidifică într-o etapă respectiv în două sau trei etape : a) Amestecurile din zonele haşurate (în limitele izomorfiei ternare ; cu solidificarea într-o etapă) sînt formate după solidificare dintr-un singur tip de cristale mixte ternare : S, S' sau S''. b) Amestecurile în afara limitelor de izomorfie din zonele $SS_1S'_1S'$, $SS_2S''_2S''$ și $S'S'_3S''_3S''$ se solidifică în două etape și sînt formate după solidificare din două tipuri de cristale mixte ternare : S + S', S + S'' sau S'' + S'. Amestecurile în afara limitelor de izomorfie din zona SS'S'' se solidifică în 4 etape și sînt formate după solidificare din toate cele trei tipuri de cristale mixte posibile : S, S' și S''.

Solidificarea respectiv topirea amestecurilor situate în limitele izomorfiei ternare are loc ca și solidificarea și topirea unui amestec ternar din sistemul ternar cu izomorfie continuă.



VIII.150. Diagrama de faze spațială a unui sistem ternar cu izomorfie parțială în trei sisteme binare.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În fig. VIII.151 este prezentat traseul de solidificare-topire al unui amestec (M_1) în afara limitei de izomorfie cu două etape de solidificare.

Solidificarea topiturii m_1 (cu compoziția M_1) începe la o temperatură t°_x, dată de intersecția ordonatei punctului M_1 cu suprafața lichidus, și are loc în două perioade:

Perioada 1: de la $t^\circ_x \rightarrow t^\circ_r$

În această perioadă cristalizează primar cristale mixte ternare de tipul S, care își modifică compoziția în timpul separării de la S_x la S_r după linia de pantă de pe suprafața solidus care se termină în S_r (punctul S_r este dat de intersecția izotermei t°_r — temperatura la care traseul de solidificare atinge curba eutectică e_1E — cu linia de limită S_1S). Topitura își modifică compoziția în această perioadă de la $l_m(M_1)$ la l_r, după linia de pantă de pe suprafața lichidus ce trece prin punctul l_m (intersecția ordonatei punctului M_1 cu suprafața lichidus).

La sfîrșitul acestei perioade sistemul este format din două faze: cristale mixte S cu compoziția S_r și o topitură cu compoziția l_r. Raportul lor cantitativ este dat de regula pîrghiei

$$\text{Cristale } S(S_r) : \text{liq}(l_r) = |M_1l_r| : |M_1S_r|$$

Perioada a 2-a: de la $t^\circ_r \rightarrow t^\circ_v$

Odată ce traseul de solidificare atinge curba eutectică e_1E, încep să cristalizeze alături de cristale mixte ternare de tipul S și cristale mixte ternare de tipul S′.

Compoziția primelor cristale de tipul S′ este S'_r, dată de intersecția izometriei t°_r cu linia limită de izomorfie S'_1S'.

În această perioadă, topitura și cristalele mixte își modifică compozițiile în sensul coborîtor al curbei eutectice e_1E și al liniilor limită de izomorfie S_1S și S'_1S', topitura de l_r la l_v, iar cristalele mixte ternare de la S_r la S_v (cele de tipul S) și de la S'_r la S'_v (cele de tipul S′).

În toată această perioadă compoziția fazelor care stau în echilibru la o temperatură oarecare este dată de intersecțiile izotermei respective cu triada e_1E, S_1S și S'_1S'; intersecții care dau triunghiul conodal al temperaturii respective. Temperatura la care se încheie procesul solidificării (sfîrșitul perioadei a 2-a) este dată de temperatura triunghiului conodal pentru care ipotenuza trece prin punctul M_1 (care marchează compoziția amestecului global).

După terminarea procesului de solidificare sistemul este format din două feluri de cristale mixte ternare S și S′ cu compoziția S_v și S'_v. Raportul lor cantitativ este dat de regula pîrghiei:

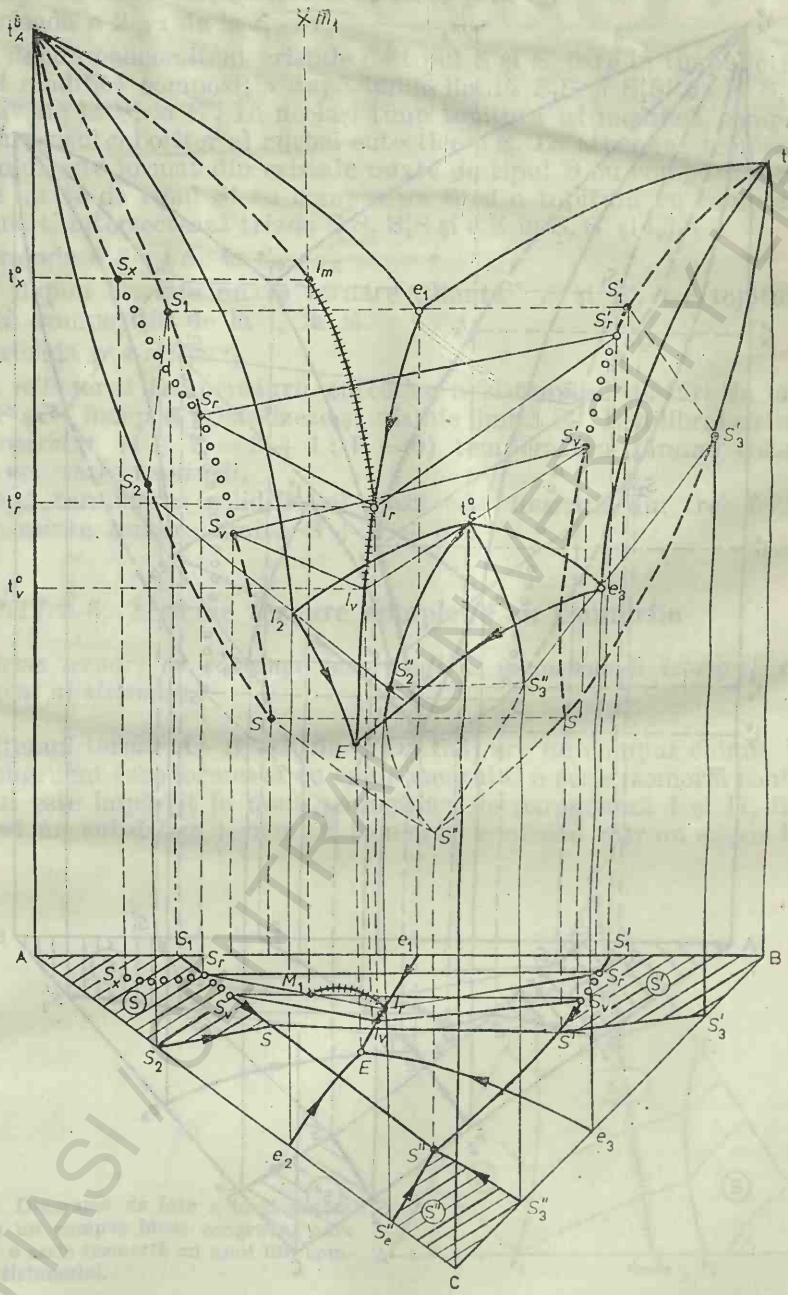
$$\text{Cristale } S(S_v) : \text{cristale } S'(S'_v) = |M_1S'_v| : |M_1S_v|$$

În fig. VIII.152 este prezentat traseul de topire-soldificare unui amestec (M_2) cu 4 etape de solidificare-topire.

Solidificarea topiturii m_2 începe la temperatura t°_x, dată de intersecția ordonatei punctului M_2 cu suprafața lichidus.

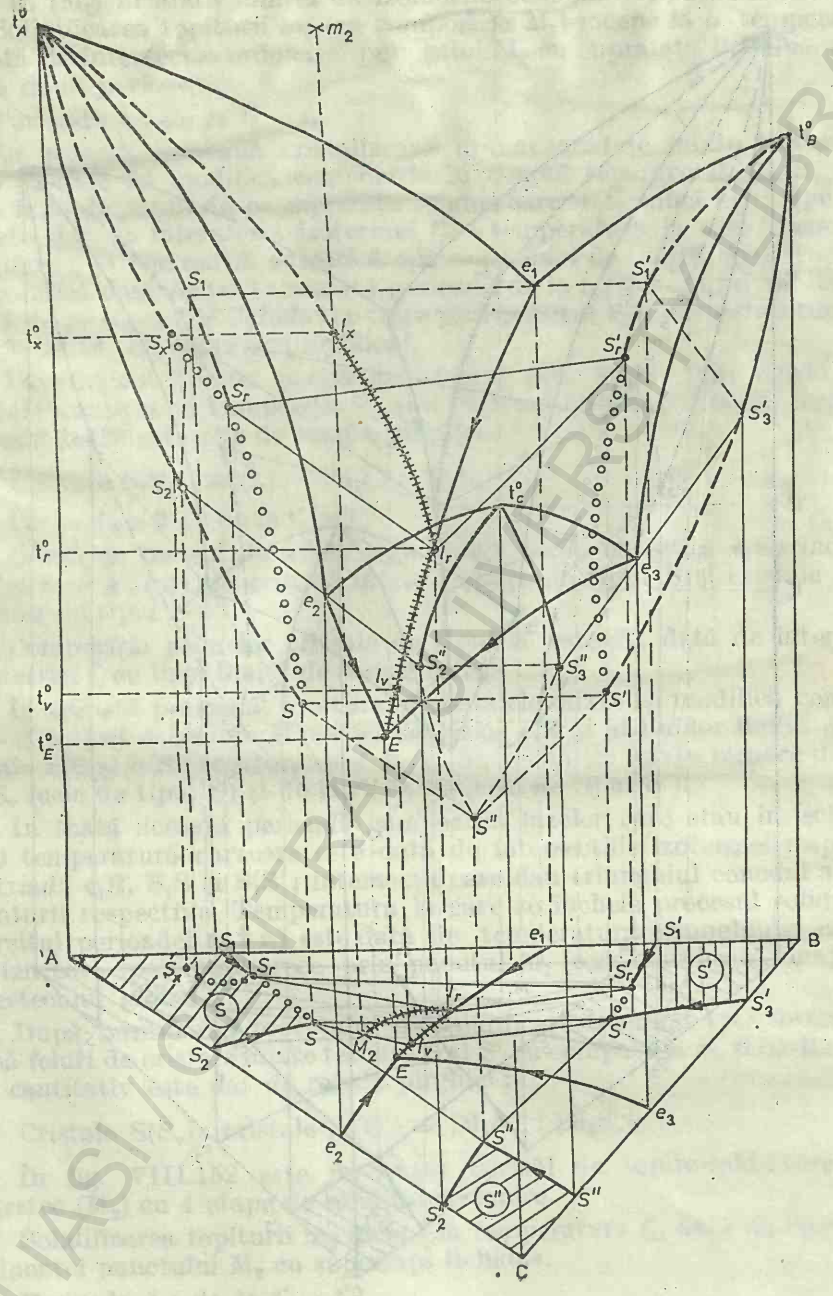
Perioada 1: de la $t^\circ_x \rightarrow t^\circ_r$.

În această perioadă se depun cristale de tipul S, care își modifică compoziția în timpul separării de la S_x la S_r după linia de pantă de pe suprafața solidus care se termină în S_r (punctul S_r este dat de intersecția izotermei t°_r, temperatura la care traseul atinge curba eutectică, cu linia limită



VIII.151. Traseu de solidificare-topire într-un sistem ternar cu izomorfie parțială în trei sisteme binare.

BCU IASI / UNIVERSITY LIBRARY



VIII.152. Traseu de solidificare-topire într-un sistem ternar cu izomorfie parțială în trei sisteme binare.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

S_1S). Concomitent topitura își schimbă compoziția de la l_m la l_r după linia de pantă de pe suprafața lichidus ce trece prin l_m.

Perioada a 2-a : de la $t^\circ_r \rightarrow t^\circ_v$

Se depun concomitent cristale de tipul S și S′ care în timpul cristalizării își modifică compoziția după liniile limită S_1S și S'_1S' de la S_r la S respectiv de la S'_r la S′. În același timp topitura își modifică compoziția de la l_r în sensul coborîtor al curbei eutectice e_1E. La atingerea temperaturii t°_v sistemul este format din cristale mixte de tipul S cu compoziția S, din cristale mixte de tipul S′ cu compoziția S′ și o topitură cu compoziția l_v (izoterma t°_v intersectează triada S_1S, S'_1S și e_1E în S, S′ și l_v).

Perioada a 3-a : de la $t^\circ_v \rightarrow t^\circ_E$

Se depun cristale mixte ternare „limită" S și S′, iar topitura își modifică compoziția de la l_v la E.

Perioada a 4-a : la t°_E

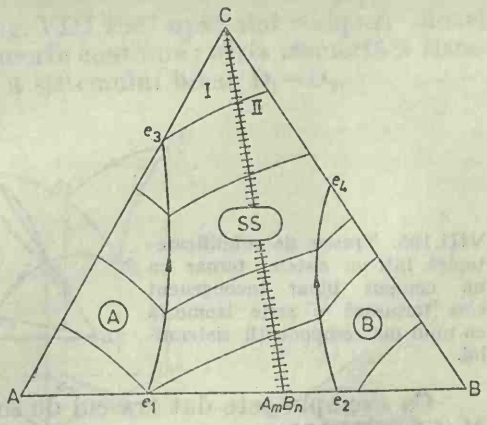
La atingerea temperaturii eutectice a sistemului alături de cristale limită S și S′ încep să cristalizeze și cristale limită S″. Echilibrul sistemului este invariant ($4 + V = 3 + 1$; $V = 0$) temperatura rămîne constantă pînă la epuizarea topiturii.

După terminarea solidificării masa este formată din trei feluri de cristale mixte ternare limită $S + S' + S''$.

VIII.2.17.2.6. Sisteme ternare complexe cu izomorfie

A. *Sisteme ternare cu compuși congruenți și incongruenți izomorfi cu un component al sistemului*

Sistemul ternar A—B—C (fig. VIII.153) are un compus chimic binar A_mB_n congruent care formează cu componentul C o serie izomorfă continuă. Sistemul este împărțit în două triunghiuri de parageneză I și II, fiecare alcătuind un subsistem ternar cu izomorfie continuă într-un sistem binar.

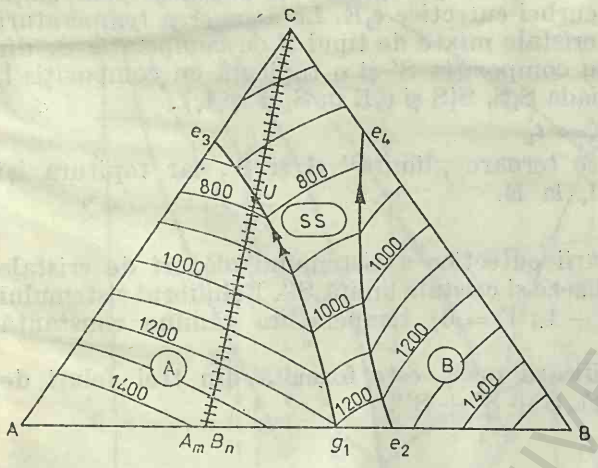


VIII.153. Diagrama de faze a unui sistem ternar cu un compus binar congruent care formează o serie izomorfă cu unul din componenții sistemului.

Traseele de solidificare-topire ale amestecurilor ternare din aceste sisteme se stabilesc ca și în diagramele sistemelor ternare cu izomorfie continuă într-un sistem binar, ținîndu-se cont de triunghiul de parageneză din care face parte amestecul.

Sistemul ternar A—B—C (fig. VIII.154) are un compus chimic binar A_mB_n incongruent care formează cu componentul C o serie izomorfă continuă.

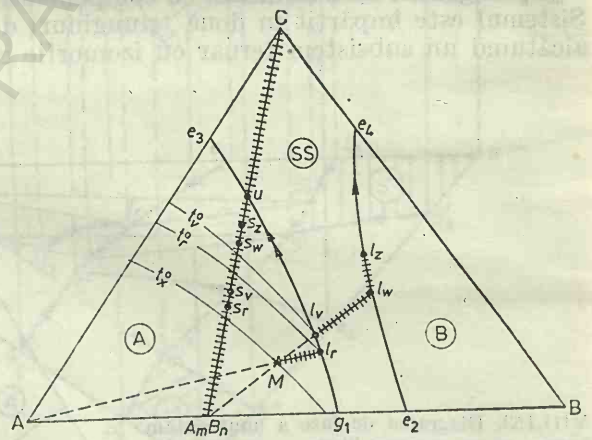
Sistemul este împărţit în două triunghiuri de parageneză I şi II. Spre deosebire de sistemul anterior (cu compusul binar congruent) triunghiul de parageneză I este un pseudosistem ternar, amestecurile căruia



VIII.154. Diagrama de faze a unui sistem ternar cu un compus binar incongruent care formează o serie izomorfă cu unul din componenţii sistemului.

respectă la solidificare şi topire curba g_1e_3 care pe porţiunea g_1U este o curbă de resorbţie.

Un interes deosebit, în ceea ce priveşte mecanismul solidificării topiturilor amestecurilor din acest sistem, îl prezintă masele din zona A_mB_n— — g_1 — U care se solidifică cu resorbţia totală a componentului (A) care s-a format primar.



VIII.155. Traseu de solidificare-topire într-un sistem ternar cu un compus binar incongruent care formează o serie izomorfă cu unul din componenţii sistemului.

Ca exemplu este dat traseul de solidificare al topiturii cu compoziţia M (fig. VIII.155).

Solidificarea topiturii M începe la o temperatură t°_x dată de intersecţia ordonatei punctului M cu suprafaţa lichidus.

Perioada 1 : de la $t^\circ_x \rightarrow t^\circ_r$

$$\text{liq } (M \rightarrow l_r) \rightarrow A$$

Perioada a 2-a : de la $t_r^\circ \rightarrow t_v^\circ$

Are loc reacția de resorbție A + liq → SS. Cristalele mixte ternare (soluția solidă) care apar au compoziția dată de intersecția izotermei t_r° cu curba solidus a sistemului A_mB_n— C. În timpul procesului de resorbție topitura își modifică compoziția după curba de resorbție de la l_r la l_v iar cristalele mixte de la S_r la S_v. La atingerea temperaturii t_v° resorbția este terminată și sistemul este format din cristale mixte ternare cu compoziția S_v și o topitură cu compoziția l_v. Se poate scrie deci pentru această perioadă :

$$A + liq(l_r \rightarrow l_v) \rightarrow SS(S_r \rightarrow S_v)$$

Perioada a 3-a : de la $t_v^\circ \rightarrow t_w^\circ$

Cristalizează cristalele mixte ternare care își modifică concomitent compoziția de la S_v la S_w. Topitura își schimbă în această perioadă compoziția de la l_v la l_w.

$$liq\ (l_v \rightarrow l_w) \rightarrow SS(S_v \rightarrow S_w)$$

Perioada a 4-a : de la $t_w^\circ \rightarrow t_z^\circ$

Cu atingerea temperaturii t_w°, cînd traseul de topire-solidificare atinge curba eutectică e_2e_4, încep să se depună alături de cristale mixte și cristalele componentului B.

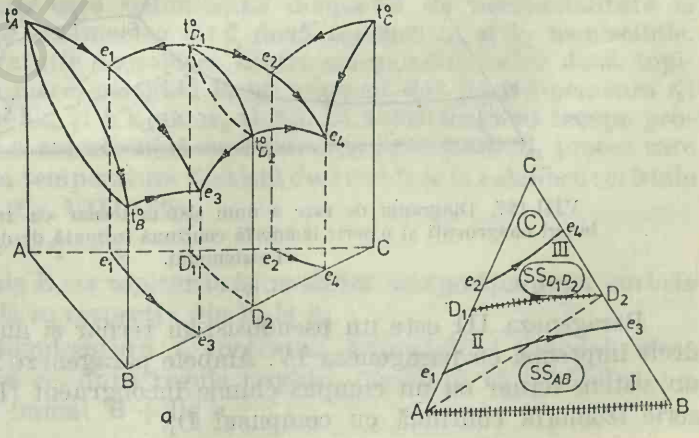
În această perioadă topitura își modifică compoziția de la l_w la l_z iar cristalele mixte ternare de la S_w la S_z

$$liq\ (l_w \rightarrow l_z) \rightarrow SS(S_w \rightarrow S_z) + B$$

Regula paragenezei este respectată; după încheierea procesului de solidificare (la t_z°) amestecul este format din cristale mixte ternare cu compoziția S_z și cristalele componentului B deși la început au cristalizat primar cristale A.

B. *Sisteme ternare cu mai multe serii izomorfe*

În sistemul ternar A—B—C (fig. VIII.156) apar doi compuși binari congruenți D_1 și D_2 și două serii izomorfe continue : seria izomorfă a sistemului binar A—B și seria izomorfă a sistemului binar D_1—D_2.



a

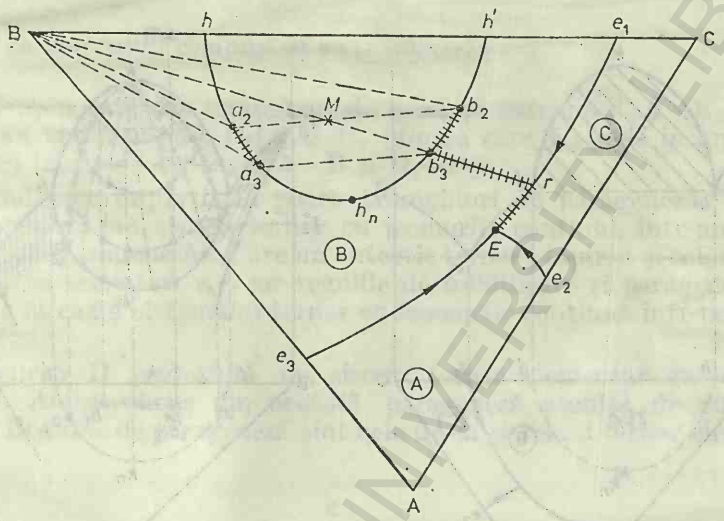
VIII.156. Diagrama de faze a unui sistem ternar cu doi compuși binari congruenți care formează o serie izomorfă continuă.

Perioada a 2-a : de la $t^\circ_{b_2}$ la t°_r

$$\text{liq}\ (b_3 \rightarrow r) \rightarrow B$$

Perioada a 3-a : de la $t^\circ_r \rightarrow t^\circ_E$

$$\text{liq}(r \rightarrow E) \rightarrow B + C$$



VIII.159. Traseu de solidificare-topire într-un sistem ternar cu topituri nemiscibile.

Perioada a 4-a : la t°_E

Cristalizează eutectic B + C + A pînă la încheierea procesului de solidificare.

$$\text{liq}\ E \rightarrow B + C + A$$

VIII.2.19. Sisteme cuaternare

Teoretic, sistemele cuaternare se tratează analog ca și sistemele binare și ternare. Echilibrele sînt însă mai complexe, deoarece cu creșterea numărului de componenți se mărește numărul echilibrelor posibile într-un sistem și numărul fazelor în aceste echilibre.

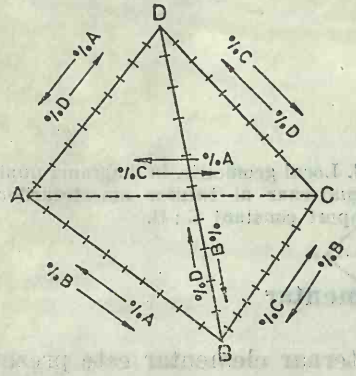
Reprezentarea grafică

Pentru definirea grafică a compozițiilor tuturor amestecurilor posibile între 4 componenți A, B, C, D se folosesc tetraedre echilaterale cu muchii împărțite în 100 de părți (fig. VIII.160).

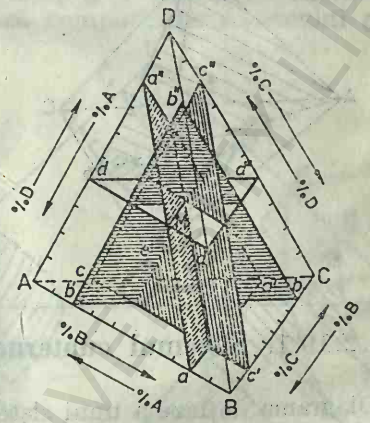
Orice punct situat în interiorul tetraedrului reprezintă un amestec cuaternar, orice punct situat pe una din fețele tetraedrului — un amestec ternar, iar orice punct situat pe una din muchiile tetraedrului — un ames-

tec binar. Vîrfurile tetraedrului marchează cei patru componenți ai sistemului A, B, C și D.

Pentru determinarea compoziției unui amestec M, cu poziția fixată în diagramă, se construiesc 4 plane prin punctul M, paralele cu cele 4 laturi ale tetraedrului. Punctele de intersecție ale acestor planuri cu muchiile tetraedrului (în a — a′ — a″, b — b′ — b″, c — c′ — c″ și d — d′ — d″, fig. VIII.161) dau compoziția amestecului.



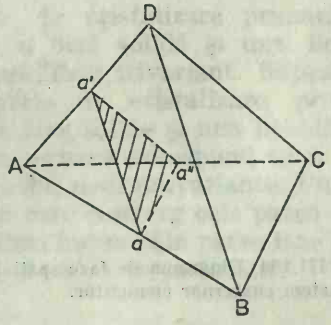
VIII.160. Tetraedrul echilateral pentru reprezentarea sistemelor cuaternare.



VIII.161. Stabilirea compoziției unui amestec cuaternar.

Pentru amestecul M, din exemplul dat, compoziția este: $a\%$ A, $b\%$ B, $c\%$ C și $d\%$ D; $a'\%$ A, $b'\%$ B, $c'\%$ C și $d'\%$ D sau $a''\%$ A, $b''\%$ B, $c''\%$ C și $d''\%$ D.

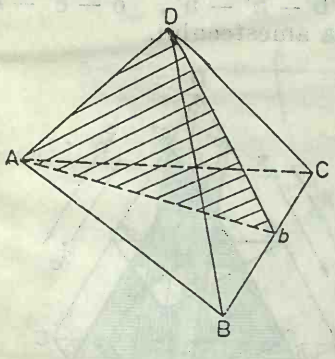
Ținîndu-se cont că: $a\% + b\% + c\% + d\% = 100\%$, este desigur suficientă determinarea grafică a conținutului procentual pentru 3 componenți; concentrația celui de la 4-lea component putîndu-se calcula după relațiile: $a = 100 - (b + c + d)$; $b = 100 - (a + c + d)$; $c = 100 - (a + b + d)$; $d = 100 - (a + b + c)$.



VIII.162. Loc geometric în diagrama unui sistem cuaternar pentru toate amestecurile cu același conținut în componentul A.

În diagramă planurile paralele cu o față a tetraedrului (fig. VIII.162) sînt locuri geometrice ale tuturor amestecurilor cu același conținut procentual din componentul opus planului (de exemplu: planul a a′ a″ este locul geometric al tuturor amestecurilor cu a% din componentul A).

Toate amestecurile situate într-un plan din tetraedru care cuprinde o muchie a tetraedrului (fig. VIII.163) prezintă un raport constant pentru componenții care nu se situează pe muchia prin care trece planul. De exemplu, toate amestecurile cu compoziții situate în planul AbD conțin în proporții egale componenții B și C.



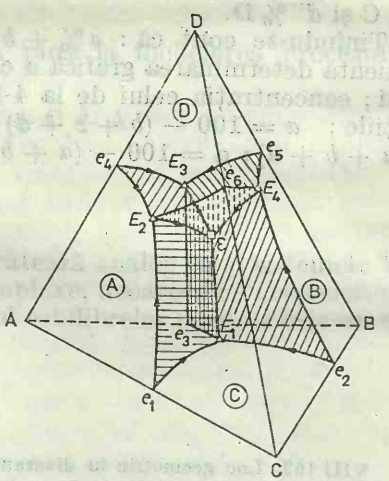
VIII.163. Locul geometric, în diagrama unui sistem cuaternar al tuturor amestecurilor cu un raport constant C : B.

VIII.2.19.1. Sistemul cuaternar elementar

Diagrama de faze a unui sistem cuaternar elementar este prezentată în fig. VIII.164.

Sistemul cuaternar A—B—C—D cu eutecticul cuaternar ε (amestecul din sistem cu temperatura de topire cea mai scăzută) este format din :

— șase sisteme binare elementare : A—C, B—C, A—B, A—D, B—D și D—C cu eutecticele binare e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, e_6.



VIII.164. Diagrama de faze spațială a unui sistem cuaternar elementar.

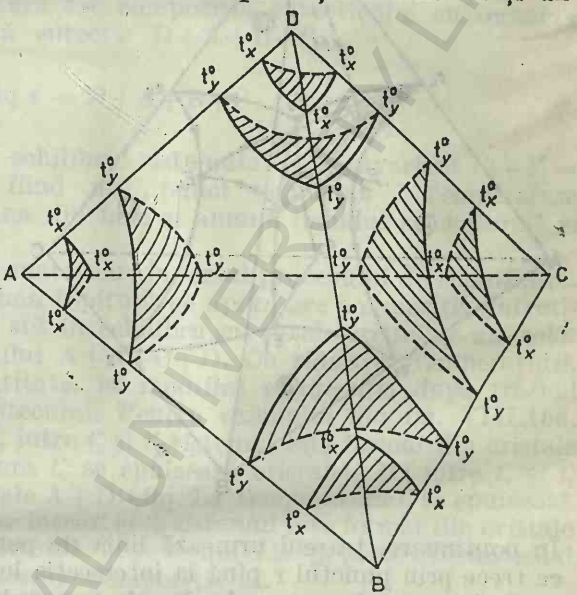
— patru sisteme ternare elementare : A—B—C, A—C—D, A—B—D și B—D—C cu eutecticele ternare E_1, E_2, E_3 și E_4.

Din eutecticele binare e_1, e_2, e_3, e_4, e_5 și e_6 pornesc 12 curbe eutectice ternare (din fiecare eutectic două) : e_1E_1, e_1E_2 ; e_2E_1, e_2E_4 ; e_3E_1, e_3E_3 ; e_4E_2, e_4E_3 ; e_5E_3, e_5E_4 și e_6E_2, e_6E_1. Din fiecare eutectic ternar pornește

cîte o curbă eutectică cuaternară : $E_1\varepsilon$, $E_2\varepsilon$, $E_3\varepsilon$ și $E_4\varepsilon$, care converg în punctul ε, eutecticul cuaternar al sistemului.

Diagrama cuprinde șase „suprafețe eutectice" (haşurate în reprezentare) : $e_1E_1\varepsilon E_2$, $e_2E_1\varepsilon E_4$, $e_3E_1\varepsilon E_3$, $e_4E_2\varepsilon E_3$, $e_5E_3\varepsilon E_4$ și $e_6E_2\varepsilon E_4$. Aceste suprafețe împart diagrama în patru domenii de stabilitate (compartimente de cristalizare primară) pentru A, B, C și D. Fiecare compartiment pleacă din vîrful corespunzător compusului respectiv și este delimitat de trei suprafețe eutectice ce converg în eutecticul cuaternar.

În diagramă, izotermele (fig. VIII.165) sînt suprafețe curbate cu valori maxime în punctele ce marchează componenții sistemului și un



VIII.165. Izoterme în diagrama de faze a unui sistem cuaternar.

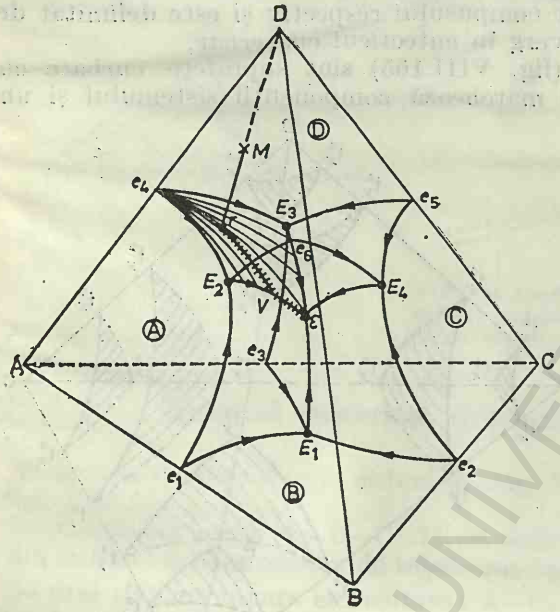
minim în eutecticul cuaternar. În diagrama dată, $t_x^\circ > t_y^\circ$. Intersecțiile izotermelor cu suprafețele eutectice marchează pe aceste suprafețe „curbe izoterme" care au valori cu atît mai mici cu cît sînt mai apropiate de eutecticul cuaternar.

După regula fazelor compartimentele de cristalizare primară ale componenților, în care avem în echilibru o fază solidă și una lichidă, corespund (la o presiune constantă) unui echilibru trivariant. Suprafețele eutectice, care delimitează compartimentele de cristalizare primară, corespund unor echilibre formate din două faze solide și una lichidă deci unei stări bivariante. Curbele eutectice cuaternare corespund unor echilibre formate din trei faze solide și una lichidă, deci univariante. Punctului ε (eutecticul cuaternar al sistemului), în care converg cele patru curbe eutectice cuaternare, îi corespunde un echilibru format din patru faze solide și una lichidă care este deci ($5 + V = 4 + 1$; $V = 0$) invariant.

Mecanismul solidificării (topirii)

Pentru descrierea unui proces de solidificare (topire) al unui amestec cuaternar, este dat în fig. VIII.166 traseul de solidificare a topiturii cu compoziția M.

Traseul de solidificare-topire pentru amestecul M se construieşte unindu-se punctul care dă compoziţia masei M cu acel vîrf al tetraedrului în al cărui compartiment de cristalizare primară se situează masa (în exemplul D) şi prelungind dreapta DM pînă la intersecţia ei cu o suprafaţă eutectică cuaternară (în exemplul dat cu suprafaţa $e_4E_2\varepsilon E_3$ în punctul r).



VIII.166. Traseu de solidificare-topire într-un sistem cuaternar elementar.

În continuare, traseul urmează linia de pantă de pe suprafaţa eutectică ce trece prin punctul r pînă la intersecţia lui cu o curbă eutectică cuaternară (în exemplu, cu curba $E_2\varepsilon$ în punctul v). Traseul continuă apoi pe curba eutectică (în sensul ei coborîtor) pînă în eutecticul cuaternar al sistemului.

La răcirea topiturii M solidificarea ei începe la o temperatură t_M° dată de planul izoterm în care se situează amestecul M. Amestecul M situîndu-se în compartimentul de cristalizare primară al componentului D, primele cristale ce se depun sînt cristale D.

Perioada 1 : de la $t_M^\circ \rightarrow t_r^\circ$

$$\text{liq}\ (M \rightarrow r) \rightarrow D$$

Perioada a 2-a : de la $t_r^\circ \rightarrow t_v^\circ$

La temperatura t_r°, traseul atinge suprafaţa eutectică care separă compartimentul de cristalizare primară a componentului D de compartimentul componentului A şi alături de cristalele D încep să se separe şi cristale ale componentului A.

Cristalizează simultan D + A iar topitura îşi modifică compoziţia de la r la v după linia de pantă de pe suprafaţa eutectică ce trece prin punctul r. liq $(r \rightarrow v) \rightarrow D + A$

Perioada a 3-a : de la t_v° la t_ε°

La temperatura t_v° traseul atinge curba eutectică cuaternară $E_2\varepsilon$ (comună pentru trei compartimente de cristalizare primară D + A + B)

și alături de cristale D + A încep să cristalizeze și cristale ale componentului B.

Cristalizează simultan cristale D+A+B iar topitura își modifică compoziția în sensul coborîtor al curbei eutectice E_2, de la v la ε.

$$\text{liq}\ (v \rightarrow \varepsilon) \rightarrow D+A+B$$

Perioada a 4-a : la t°_ε

La temperatura t°_ε topitura are compoziția eutecticului cuaternar ε al sistemului și cristalizează eutectic D+A+B+C

$$\text{liq}\ \varepsilon \rightarrow D+A+B+C$$

La această temperatură echilibrul sistemului este invariant ($5+V = 4+1$; $V=0$), punctul ε fiind un „punct cvintuplu". Temperatura rămîne staționară pînă ce una din faze și anume lichidul se consumă și solidificarea se termină.

„Topirea" unui amestec cuaternar, inversul procesului de solidificare, începe la temperatura t°_ε. Prima topitură ce apare are compoziția eutecticului care la temperatura t°_ε stă în echilibru cu fazele cristaline ale celor patru componenți ai sistemului A+B+C+D. Cu ridicarea temperaturii, topitura, care crește în cantitate, își modifică compoziția după traseul de topire-solidificare a amestecului. Pentru exemplul din fig. VIII.166, la t°_ε se epuizează cristalele C, între t°_ε și t°_v sistemul este format din cristale A+B+D+liq. La temperatura t°_v se epuizează cristalele B; între t°_v și t°_r sistemul este format din cristale A+D+liq. La temperatura t°_r se epuizează cristalele componentului A, iar între t°_r și t°_M sistemul este format din cristale D + liq. Procesul topirii amestecului M se termină la t°_M, peste care sistemul este format numai din topitura cu compoziția M.

În rezumat procesul poate fi redat în felul următor

Perioada 1 : t°_ε

$$A + B + C + D \rightarrow \text{liq}\ \varepsilon$$

Perioada a 2-a : $t^\circ_\varepsilon \rightarrow t^\circ_v$

$$A + B + D \rightarrow \text{liq}\ (\varepsilon \rightarrow v)$$

Perioada a 3-a : $r^\circ_v \rightarrow t^\circ_r$

$$A + D \rightarrow \text{liq}(v \rightarrow r)$$

Perioada a 4-a : $t^\circ_r \rightarrow t_M$

$$D \rightarrow \text{liq}\ (r \rightarrow M)$$

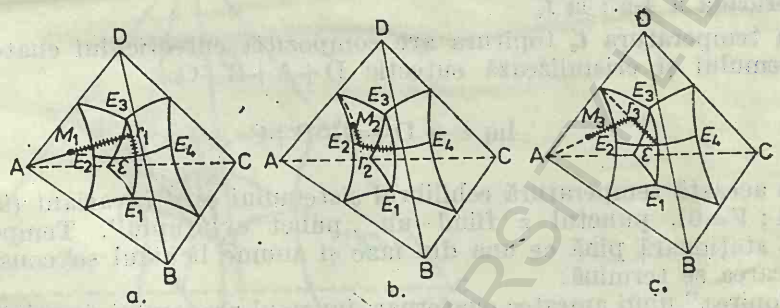
Nu toate amestecurile cuaternare prezintă însă la topirea lor, respectiv solidificarea topiturii lor un interval de topire respectiv de solidificare alcătuit din patru etape.

A. Amestecurile ce se solidifică în trei etape sînt :

a. Amestecurile cuaternare situate pe dreptele care pornesc din vîrfurile tetraedrului și intersectează o curbă eutectică cuaternară (exemplu : amestecul M_1 din fig. VIII.167 a) sînt lipsite de un echilibru bivariant.

b. Amestecurile cuaternare situate pe una din suprafețele eutectice cuaternare cu excepția celor situate pe liniile de pantă ce converg în eutecticul cuaternar ε (exemplu: amestecul M_2 din fig. VIII.167 b). Ele sînt lipsite de un echilibru trivariant.

c. Amestecurile cuaternare situate pe dreptele care pornesc din vîrfurile tetraedrelor și intersectează liniile de pantă ale suprafețelor eutectice ce converg în eutecticul cuaternar ε al sistemului (exemplu:

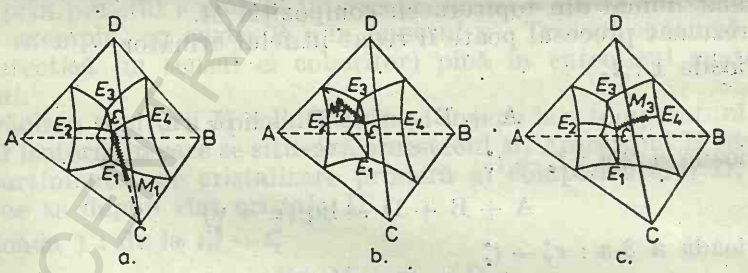


VIII.167. Trasee de solidificare-topire într-un sistem cuaternar elementar: *a*) traseu fără o perioadă secundară de solidificare; *b*) traseu fără o perioadă primară de solidificare; *c*) traseu fără o perioadă terțiară de solidificare.

amestecul M_3 din fig. VIII 167 c). Ele sînt lipsite de un echilibru univariant.

B. Amestecurile care se solidifică în două etape sînt:

a. Amestecurile cuaternare situate pe dreptele ce unesc vîrfurile tetraedrului cu eutecticul cuaternar ε al sistemului. Ele sînt lipsite de un echilibru bivariant și univariant (exemplu: amestecul M_1 din fig. VIII.168a).



VIII.168. Trasee de solidificare-topire într-un sistem cuaternar elementar: *a*) traseu fără o perioadă secundară și terțiară de solidificare; *b*) traseu fără o perioadă primară și terțiară de solidificare; *c*) traseu fără o perioadă primară și secundară de solidificare.

b. Amestecurile cuaternare situate pe liniile de pantă de pe suprafețele eutectice ce converg în eutecticul cuaternar al sistemului. Ele sînt lipsite de un echilibru trivariant și univariant (exemplu: amestecul M_2 din fig. VIII.168 b).

c. Amestecurile cuaternare situate pe una din curbele eutectice cuaternare. Ele sînt lipsite de un echilibru trivariant și bivariant (exemplu: amestecul M_3 din fig. VIII.168 c).

C. Amestecurile cu compoziția eutecticului cuaternar ε se topesc, respectiv se solidifică la temperatura t°_{ε}.

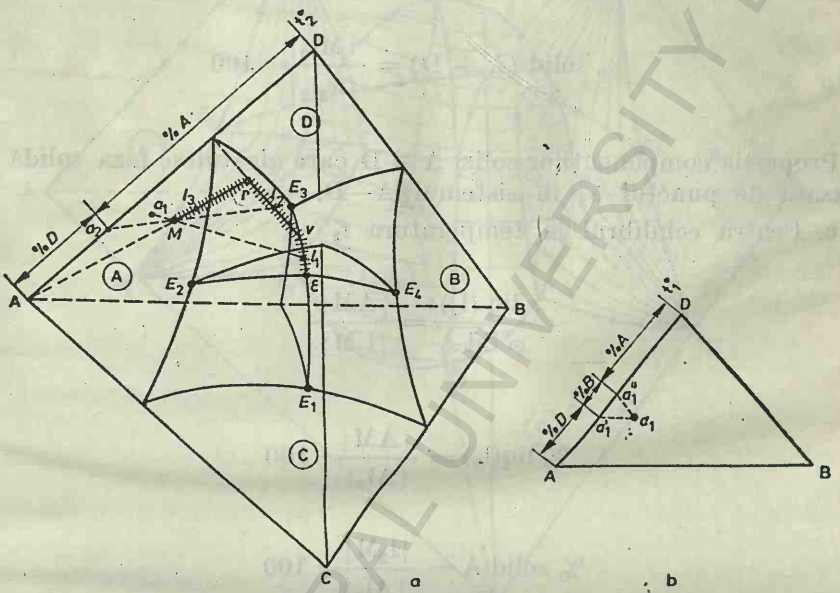
Regula pîrghiei, demonstrată la sistemele binare și ternare este valabilă și pentru sistemele cuaternare.

Pentru amestecul M, de exemplu, cu traseul de topire-solidificare dat în diagrama din fig. VIII.169, coexistă în echilibru la :

— temperatură t_1° : A + D + B + liq (l_1)

— temperatură t_2° : A + D + liq (l_2)

— temperatură t_3° : A + liq (l_3)



VIII.169. Relații cantitative în diagrama de faze a unui sistem cuaternar elementar.

Raportul cantitativ în care fazele se găsesc în echilibru este după regula pîrghiei :

a. pentru echilibrul la temperatura t_1°

$$\frac{\text{liq } (l_1)}{\text{solid } (A + B + D)} = \frac{|a_1M|}{|Ml_1|}$$

sau

$$\% \text{ liq } (l_1) = \frac{|a_1M|}{|a_1l_1|} \cdot 100$$

$$\% \text{ solid } (A + B + D) = \frac{|Ml_1|}{|a_1l_1|} \cdot 100$$

Proporția componenților solizi A, B și D care alcătuiesc faza solidă este precizată de coordonatele punctului a_1 în diagrama sistemului ternar A—D—B.

BU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

b. Pentru echilibrul la temperatura t_2°

$$\frac{\text{liq}(l_2)}{\text{solid}\ (A + D)} = \frac{|a_2M|}{|Ml_2|}$$

sau

$$\%\ \text{liq}\ (l_2) = \frac{|a_2M|}{|a_2l_2|} \cdot 100$$

$$\%\ \text{solid}\ (A + D) = \frac{|Ml_2|}{|a_2l_2|} \cdot 100$$

Proporția componenților solizi A și D care alcătuiesc faza solidă este precizată de punctul a_2 în sistemul A—D.

c. Pentru echilibrul la temperatura t_3°

$$\frac{\text{liq}\ (l_3)}{\text{solid}\ A} = \frac{|AM|}{|l_3M|}$$

sau

$$\%\ \text{liq}(l_3) = \frac{|AM|}{|Al_3|} \cdot 100$$

$$\%\ \text{solid}\ A = \frac{|l_3M|}{|Al_3|} \cdot 100$$

VIII.2.19.2. Sisteme cuaternare cu compuși chimici

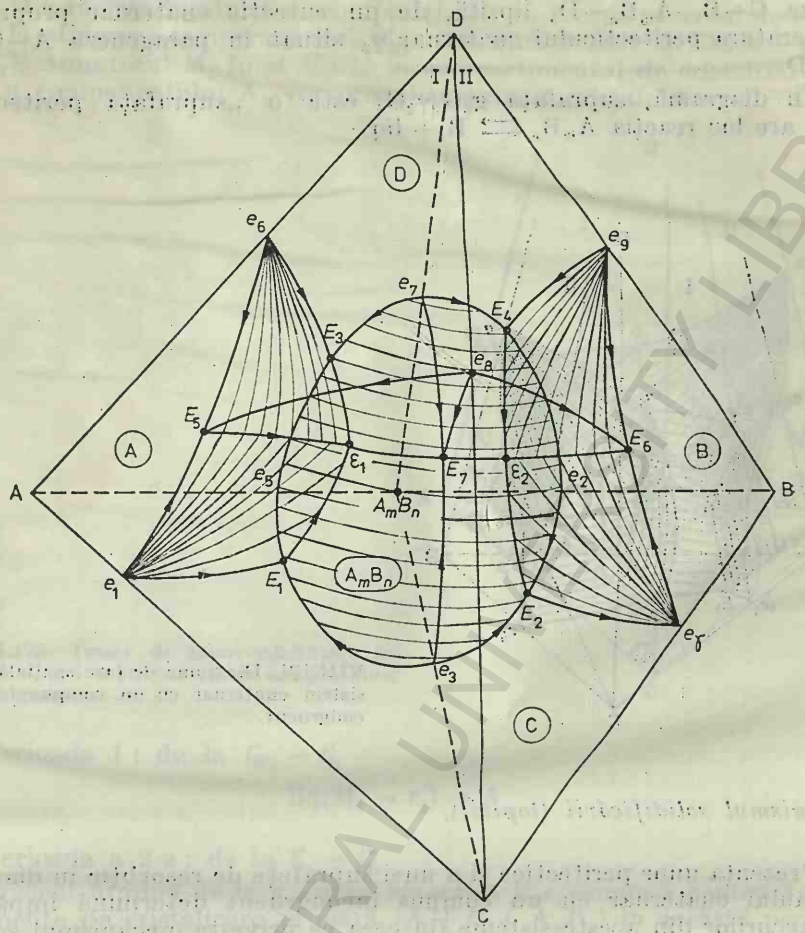
VIII.2.19.2.1. Sistemul cuaternar cu un compus chimic congruent

În fig. VIII.170 este dată diagrama de faze a unui sistem cuaternar A—B—C—D cu un compus binar congruent A_mB_n.

Sistemul cuaternar A—B—C—D se împarte în două tetraedre de parageneză: A—C—A_mB_n—D și C—B—A_mB_n—D, fiecare reprezentînd un subsistem cuaternar elementar.

Amestecurile din tetraedrul de parageneză A—C—A_m B_n—D încep topirea și sfîrșesc solidificarea la temperatura eutecticului cuaternar ε_1 iar cele din tetraedrul C—B—A_mB_n—D la temperatura eutecticului cuaternar ε_2.

Aplicațiile calitative și cantitative expuse în cazul sistemului cuaternar elementar sînt valabile pentru fiecare din subsistemele cuaternare în parte.



VIII.170. Diagrama de faze spațială a unui sistem cuaternar cu un compus binar congruent.

VIII.2.19.2.2. Sistemul cuaternar cu un compus chimic incongruent

În fig. VIII.171 este dată diagrama de faze a unui sistem cuaternar A—B—C—D cu un compus chimic binar incongruent A_mB_n (prescurtat AB) care se topește după reacția:

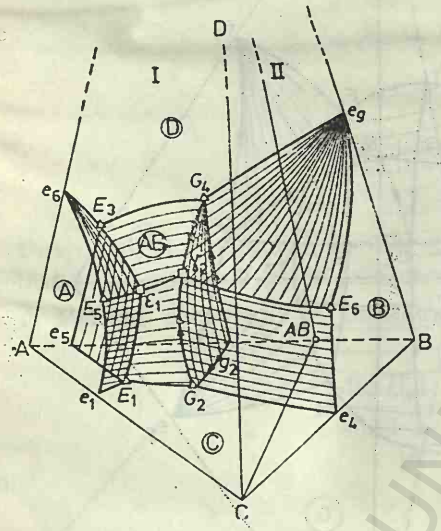
$$A_mB_n \overset{t^\circ_{g_2}}{\rightleftarrows} B + \text{liq } g_2$$

Sistemul este împărțit în două tetraedre de parageneză A—C—A_mB_n—D și C—B—A_mB_n—D.

Amestecurile din parageneza A—C—A_mB_n—D încep topirea și sfîrșesc solidificarea la temperatura eutecticului cuaternar ε_1 iar cele din para-

geneza C—B—A_mB_n—D, lipsită, de un eutectic cuaternar propriu, la temperatura peritecticului cuaternar γ_2 situat în parageneza A—C—A_m B_n—D.

În diagramă, suprafaţa $g_2G_2\gamma_2G_4$ este o „suprafaţă peritectică", unde are loc reacţia $A_mB_n \rightleftarrows B + liq.$



VIII.171. Diagrama de faze spaţială a unui sistem cuaternar cu un compus binar incongruent.

Mecanismul solidificării (topirii).

Prezenţa unor peritectice şi a unei suprafeţe de resorbţie în diagrama sistemului cuaternar cu un compus incongruent determină împărţirea amestecurilor din aceste sisteme (în ceea ce priveşte mecanismul solidificării) în trei categorii:

a. Amestecurile ale căror topituri se solidifică fără resorbţie (amestecurile din tetraedrul de parageneză A—C—A_mB_n—D cu excepţia celor situate în domeniul delimitat de suprafeţele: g_2—A_mB_n—D—G_4, D—G_4—γ_2, C—D—γ_2—G_2 şi g_2—G_4—γ_2—G_2).

b. Amestecuri ale căror topituri se solidifică cu resorbţia totală a componentului B (amestecurile din tetraedrul de parageneză A—C—A_mB_n—D situate în domeniul delimitat de suprafeţele: g_2—A_mB_n—D—G_4, D—G_4—γ_2, C—D—γ_2—G_2 şi g_2—G_4—γ_2—G_2).

c. Amestecurile ale căror topituri se solidifică cu resorbţia parţială a componentului B (amestecurile din tetraedrul de parageneză C—B—A_mB_n—D).

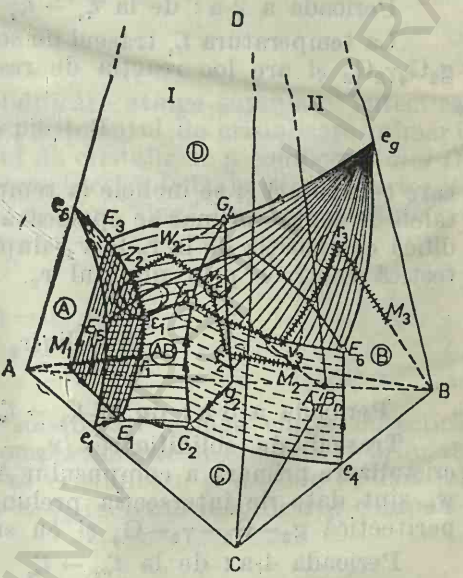
Pentru exemplificarea celor trei cazuri de solidificare posibile se dau în fig. III. 172 traseele de solidificare ale:

a. masei M_1 (solidificare fără resorbţie);

b. masei M_2 (solidificare cu resorbţie totală);

c. masei M_3 (solidificare cu resorbţie parţială).

a. La răcirea topiturii cu compoziția M_1 ea începe procesul de solidificare la atingerea temperaturii $t^\circ_{M_1}$ ($t^\circ_{M_1}$: izotermă în care se situează punctul M_1). Amestecul M_1 fiind situat în compartimentul de cristalizare primară a componentului A, vor cristaliza primar cristale A.



VIII.172. Trasee de topire-solidificare într-un sistem cuaternar cu un compus binar incongruent.

Perioada 1 : de la $t^\circ_{M_1} \rightarrow t^\circ_{r_1}$

$$\text{liq}(M_1 \rightarrow r_1) \rightarrow A$$

Perioada a 2-a : de la $t^\circ_{r_1} \rightarrow t^\circ_{\varepsilon_1}$

Traseul urmînd de la r_1 curba eutectică $E_1\varepsilon_1$ comună pentru 3 compartimente de cristalizare primară ($A + C + A_mB_n$) în această perioadă cristalizează concomitent cristale $A + C + A_mB_n$. Topitura își modifică în această perioadă compoziția de la r_1 la ε_1.

$$\text{liq}(r_1 \rightarrow \varepsilon_1) \rightarrow A + C + A_mB_n$$

Perioada a 3-a : la $t^\circ_{\varepsilon_1}$

La atingerea temperaturii $t^\circ_{\varepsilon_1}$, topitura are compoziția eutecticului cuaternar ε_1 și cristalizează eutectic $A + C + A_mB_n + D$. La această temperatură echilibrul sistemului este invariant ($5 + V = 4 + 1$; $V = 0$), temperatura rămîne constantă pînă la epuizarea fazei lichide

$$\text{liq } \varepsilon_1 \rightarrow A + C + A_mB_n + D$$

După solidificare sistemul este format din cristale $A + C + A_mB_n + D$.

b. La răcirea topiturii cu compoziția M_2 solidificarea ei începe la atingerea temperaturii $t^\circ_{M_2}$ dată de suprafața izotermă în care se situează punctul M_2. Amestecul M_2 situîndu-se în compartimentul de cristalizare primară a componentului B, vor cristaliza primar cristale B.

Perioada 1: de la $t^{\circ}_{M_2} \rightarrow t^{\circ}_{r_2}$

$$\text{liq}\,(M_2 \rightarrow r_2) \rightarrow B$$

Perioada a 2-a: de la $t^{\circ}_{r_2} \rightarrow t^{\circ}_{v_2}$

La temperatura $t^{\circ}_{r_2}$ traseul de solidificare atinge suprafaţa peritectică $g_2G_4\gamma_2G_2$ şi are loc reacţia de resorbţie:

$$B + \text{liq} \rightleftarrows A_mB_n$$

care este totală şi se încheie la temperatura $t^{\circ}_{v_2}$, temperatura la care cristalele B depuse primar se epuizează. În această perioadă topitura îşi modifică compoziţia de la r_2 la v_2, după linia de pantă de pe suprafaţa peritectică ce trece prin punctul r_2.

$$B + \text{liq}(r_2 \rightarrow v_2) \rightarrow A_mB_n$$

Perioada a 3-a: de la $t^{\circ}_{v_2} \rightarrow t^{\circ}_{w_2}$

Traseul de solidificare $(v_2 - w_2)$ trece prin compartimentul de cristalizare primară a compusului A_mB_n care cristalizează. Punctele v_2 şi w_2 sînt date de intersecţia prelungirii dreptei $A_mB_n - M_2$ cu suprafaţa peritectică $g_2 - G_2 - \gamma_2 - G_4$ şi cu suprafaţa eutectică $G_4 - E_3 - \varepsilon_1 - \gamma_2$.

Perioada 4-a: de la $t^{\circ}_{w_2} \rightarrow t^{\circ}_{z_2}$

La temperatura $t^{\circ}_{w_2}$, traseul de solidificare atinge suprafaţa eutectică cuaternară $G_4 - E_3 - \varepsilon_1 - \gamma_2$ care separă compartimentul de cristalizare primară a componentului A_mB_n de compartimentul de cristalizare primară a lui D şi alături de cristale A_mB_n încep să cristalizeze şi cristale D. Topitura îşi modifică în această perioadă compoziţia de la w_2 la z_2 după linia de pantă de pe suprafaţa eutectică ce trece prin punctul w_2.

$$\text{liq}(w_2 - z_2) \rightarrow A_mB_n + D$$

Perioada a 5-a: de la $t^{\circ}_{z_2} \rightarrow t^{\circ}_{\varepsilon_1}$

Traseul urmînd din z_2 curba eutectică cuaternară $E_3\varepsilon_1$ comună pentru trei compartimente de cristalizare primară (A_mB_n, D şi A), în această perioadă cristalizează concomitent cristale $A_mB_n + D + A$ iar topitura îşi modifică compoziţia de la z_2 la ε_1

$$\text{liq}\,(z_2 \rightarrow \varepsilon_1) \rightarrow A_mB_n + D + A$$

Perioada a 6-a: la $t^{\circ}_{z_1}$

La atingerea temperaturii $t^{\circ}_{\varepsilon_1}$, topitura are compoziţia eutecticului cuaternar ε_1 şi are loc cristalizarea eutectică de cristale $A_mB_n + D + A + C$ pînă la epuizarea topiturii ($V = 0$).

c. Solidificarea topiturii cu compoziţia M_3 este o solidificare cu resorbţie parţială a cristalelor B şi are loc în patru etape. La răcirea topiturii M_3, ea începe la temperatura $t^{\circ}_{M_3}$ (dat de suprafaţa izotermă în care se situează punctul M_3) cu cristalizarea primară a componentului B deoarece

punctul M_3 se situează în compartimentul de cristalizare a acestui component.

Perioada 1: de la $t^\circ_{M_3} \rightarrow t^\circ_{r_3}$

$$\text{liq}\,(M_3 \rightarrow r_3) \rightarrow B$$

Perioada a 2-a: de la $t^\circ_{r_3} \rightarrow t^\circ_{v_3}$

La temperatura $t^\circ_{r_3}$ traseul de solidificare atinge suprafața eutectică cuaternară $e_9G_4\gamma_2E_6$, care separă compartimentul de cristalizare primară a componentului B de compartimentul de cristalizare a componentului D și alături de cristale B încep să cristalizeze și cristale D. În această perioadă topitura își modifică compoziția de la r_3 la v_3, după linia de pantă de pe suprafața eutectică ce trece prin punctul r_3.

$$\text{liq}(r_3 \rightarrow v_3) \rightarrow B + D$$

Perioada a 3-a: de la $t^\circ_{v_3} \rightarrow t^\circ_{\gamma_2}$

La temperatura $t^\circ_{v_3}$, traseul de solidificare atinge curba eutectică cuaternară $E_6\gamma_2$ comună pentru trei compartimente de cristalizare primară și alături de cristalele B + D încep să cristalizeze și cristale C. Traseul urmează curba eutectică din v_3 pînă în γ_2 indicînd modificarea compoziției topiturii în această perioadă.

$$\text{liq}(v_3 \rightarrow \gamma_2) \rightarrow B + D + C$$

Perioada a 4-a: la $t^\circ_{\gamma_2}$

În momentul în care topitura atinge compoziția peritecticului cuaternar γ_2 (la $t^\circ_{\gamma_2}$) încep să se formeze și cristale A_mB_n care se depun după reacția $B + \text{liq}\,\gamma_2 \rightarrow A_mB_n$, cu resorbția parțială a cristalelor B. La această temperatură fiind în echilibru 5 faze: cristalele $B + D + C + A_mB_n$ și liq γ_2, echilibrul sistemului este invariant ($5 + V = 4 + 1$; $V = 0$) pînă la epuizarea unei faze, care este topitura γ_2.

După solidificare masa este formată din cristale $B+D+C+A_mB_n$.

Reguli de parageneză

Exemplele arătate dovedesc că și în sistemele cuaternare cu compuși incongruenți, regulile de parageneză se respectă. Toate masele cuprinse într-un anumit compartiment de parageneză încep topirea și sfîrșesc solidificarea la temperatura eutecticului sau peritecticului cuaternar al paragenezei și au drept componenți finali de solidificare compușii de la vîrfurile tetraedrului de parageneză din care fac parte, indiferent dacă pentru unele mase în timpul solidificării apar și alți componenți care apoi se resorb.

Relațiile cantitative la solidificare și topire discutate la sistemul cuaternar elementar sînt valabile aici pentru fiecare tetraedru de parageneză în parte.

Ca și în sistemele binare și ternare cu resorbție, viteza proceselor de resorbție posibile în sistemele cuaternare cu compuși incongruenți depinde în mare măsură de viscozitatea topiturii în care are loc procesul resorbției. Cu cît viscozitatea este mai mare, reacția de resorbție este mai anevoioasă, putînd fi complet eliminată în cazul unui tratament termic de răcire rapidă.

Pentru aceste răciri deosebim și aici două cazuri distincte:

a. Cazul solidificării fără resorbție, la care topitura peritectică se solidifică formînd o fază sticloasă (răcire bruscă).

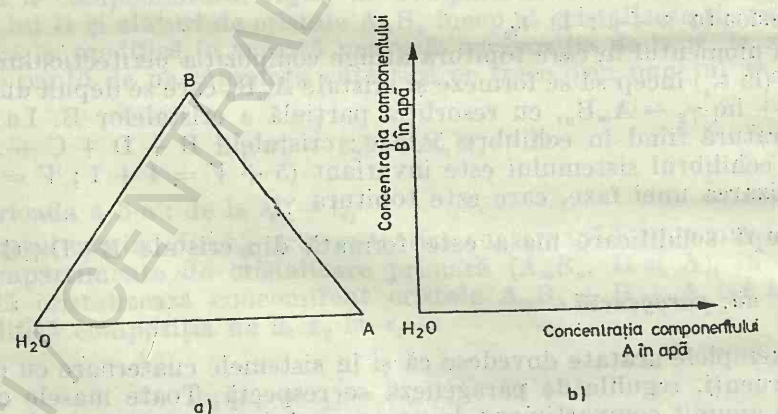
b. Cazul solidificării fără resorbție, la care topitura peritectică poate cristaliza însă independent (răcire moderată).

Pentru aceste cazuri regula paragenezei nu este respectată. Și aici, ca și în sistemele binare și ternare cu resorbție, răcirea rapidă avantajează componentul care se resoarbe (după solidificare el apare în masa solidificată într-o proporție mai mare decît la răcire lentă), și dezavantajează compusul incongruent (care, după solidificare, apare în masa solidificată într-o proporție mai mică decît la răcirea lentă).

VIII.2.20. Diagrame de solubilitate

Asemănător cu reprezentarea grafică a echilibrelor eterogene de topituri este și cea a echilibrelor eterogene de soluții ale sistemelor polinare.

Sistemul A—B—H_2O (cel mai simplu sistem polinar) poate fi reprezentat pentru condiții izoterme cu ajutorul unui triunghi echilateral (fig. VIII.173a) sau printr-o diagramă rectangulară (fig. VIII.173 b).



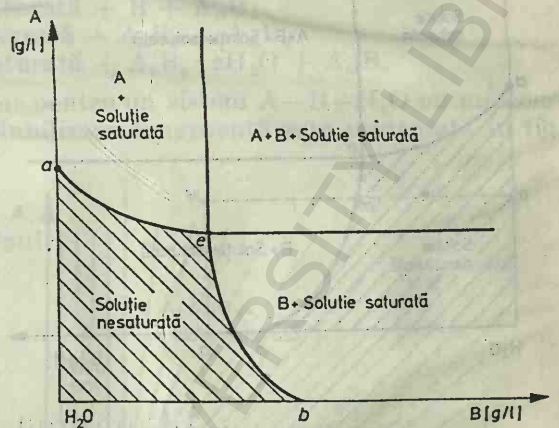
VIII.173. Reprezentarea grafică a echilibrelor de solubilitate.

Pentru sisteme cu o solubilitate mică în apă a componenților, diagrama rectangulară este mai indicată, permițînd o reprezentare grafică mai precisă prin folosirea unei scări corespunzătoare.

Cea mai simplă diagramă a unui sistem A—B—H_2O corespunde cazului cînd componenții A și B nu prezintă compuși de forma A_mB_n sau o soluție solidă.

Pentru un astfel de sistem forma generală a diagramei pentru o temperatură constantă este redată în fig. VIII.174.

În diagramă, punctele a și b marchează solubilitatea componentului A respectiv B în apă, adică concentrația soluției saturate în A respectiv B. Curba a—e redă variația solubilității componentului A în prezența componentului B, iar curba b—e variația solubilității componentului B



VIII.174. Diagrama de echilibru a unui sistem $H_2O - A - B$ (A și B nu formează un compus A_mB_n).

în prezența componentului A. Punctul e — punctul eutonic — marchează soluția saturată în ambii componenți.

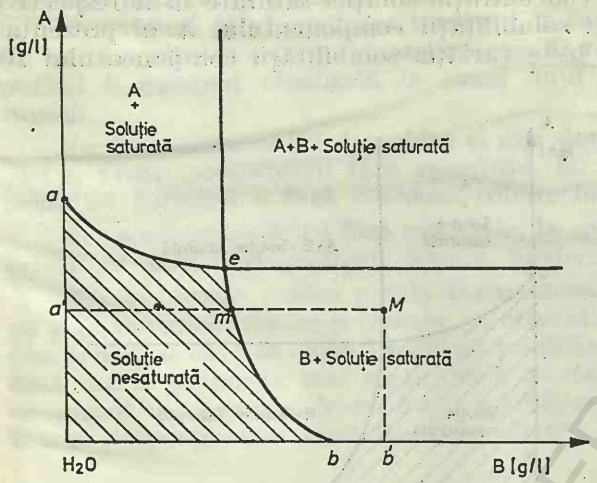
Dreptele paralele cu ordonata și abscisa diagramei, care pornesc din punctul eutonic, împart zona soluțiilor saturate în trei cîmpuri:

Soluție saturată + A
Soluție saturată + B
Soluție saturată + A + B

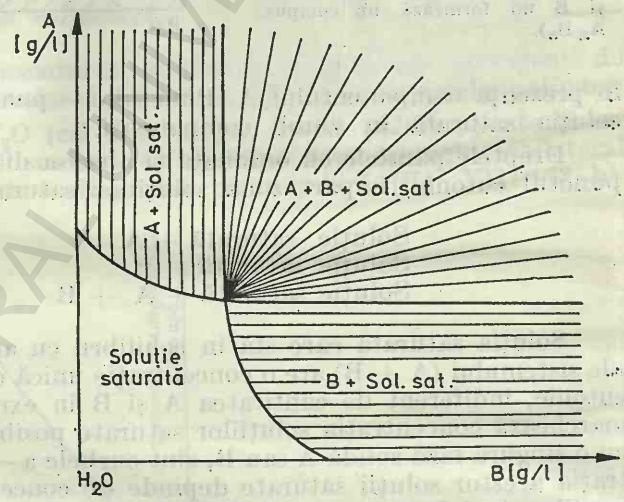
Soluția saturată care stă în echilibru cu ambele faze solide posibile ale sistemului (A + B) are o concentrație unică corespunzătoare punctului eutonic, indiferent de cantitatea A și B în exces. Locul geometric care marchează concentrația soluțiilor saturate posibile, care stau în echilibru cu o singură fază solidă A sau B, sînt curbele a—e respectiv b—e. Concentrația acestor soluții saturate depinde de concentrația globală a componenților A și B în sistem. Astfel, de exemplu, la dizolvarea de a'g/l din componentul A și b'g/l din componentul B, sistemul marcat prin punctul M în diagrama de solubilitate (fig. VIII.175) este format dintr-o soluție cu concentrația dată de punctul m și excesul de B care nu s-a solubilizat.

Dacă punctul M, care redă compoziția globală a sistemului se situează în cîmpul B + soluție saturată (ca în exemplul dat) compoziția soluției saturate m este dată de intersecția cu curba b—e a dreptei care trece prin punctul M și care este paralelă cu dreapta care marchează sistemul H_2O—B (în exemplul dat abscisa diagramei). Dacă punctul M se situează în cîmpul A + soluție saturată, compoziția soluției saturate în echilibru cu excesul de A este dată de intersecția dreptei care trece prin punctul M și care este paralelă cu dreapta care marchează sistemul H_2O—A.

Datorită acestor motive, legate de concentrația soluțiior saturate, uneori în diagramele de soluții sînt marcate și drepte care permit o interpretare mai ușoară a unui echilibru (fig. VIII.176).



VIII.175. Determinarea fazelor care se află în echilibru pentru un sistem (M) dat.



VIII.176. Diagrama de echilibru a unui sistem H_2O — A — B (A și B nu formează un compus A_mB_n).

Dacă componenții sistemului A—B—H_2O pot prezenta compuși de forma A_mB_n respectiv $A_mB_n \cdot x\,H_2O$, pot apare dependent de natura compușilor următoarele echilibre:

a. Dacă compusul prezintă o solubilizare congruentă

a. A_mB_n + apă → soluție nesaturată
2. A_mB_n + apă → soluție saturată
3. A_mB_n + apă → soluție saturată + A_mB_n(sau $A_mB_n \cdot xH_2O$)

b. Dacă compusul prezintă o solubilizare incongruentă

1. A_mB_n + apă → soluție nesaturată
2. A_mB_n + apă → soluție saturată
3. A_mB_n + apă → soluție saturată + A

sau

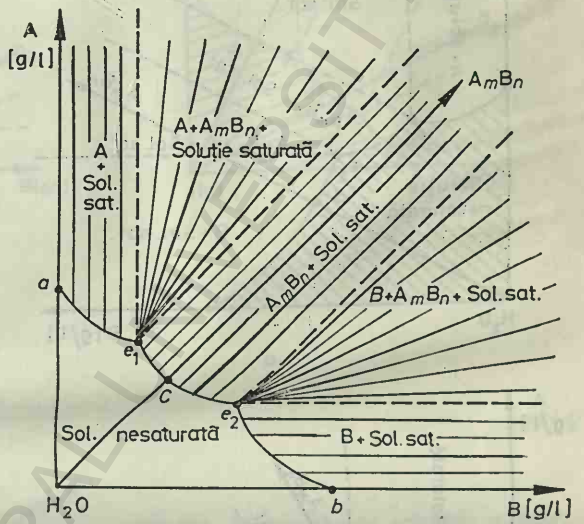
A_mB_n + apă → soluție saturată + B
A_mB_n + apă → soluție saturată + A_xB_y
A_mB_n + apă → soluție saturată + $A_xB_y \cdot zH_2O$

4. A_mB_n + apă → soluție saturată + A + A_mB_n

sau

A_mB_n + apă → soluție saturată + B + A_mB_n
A_mB_n + apă → soluție saturată + A_xB_y + A_mB_n
A_mB_n + apă → soluție saturată + $A_xB_y \cdot zH_2O$ + A_mB_n

Forma generală a unei diagrame pentru un sistem A—B—H_2O cu un compus A_mB_n, care prezintă o solubilizare congruentă este prezentată în fig. VIII.177.



VIII.177. Diagrama de echilibru a unui sistem H_2O — A — B cu un compus A_mB_n care se dizolvă congruent.

În diagramă, dreapta H_2O—A_mB_n marchează sistemul binar H_2O—A_mB_n și delimitează raporturile A_mB_n/H_2O pentru cele 3 echilibre posibile

A_mB_n + apă → soluție nesaturată
A_mB_n + apă → soluție saturată (c)
A_mB_n + apă → soluție saturată (c) + A_mB_n

Înclinația dreptei H_2O—A_mB_n în diagramă depinde de compoziția compusului A_mB_n adică de valoarea raportului m/n.

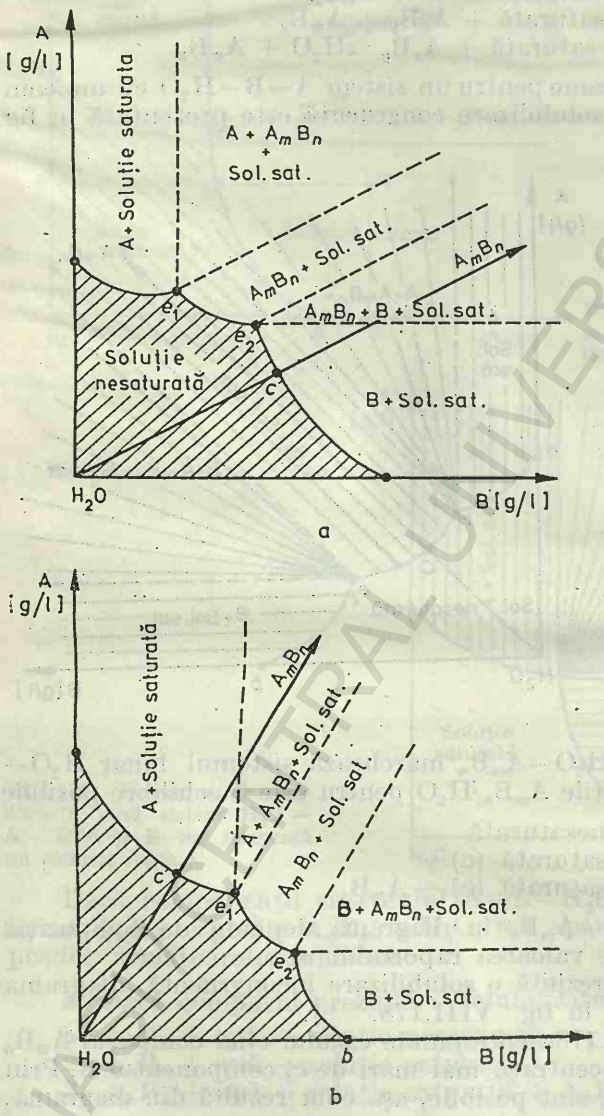
Dacă compusul A_mB_n prezintă o solubilizare incongruentă, diagrama are una din formele redate în fig. VIII.178.

Diagrama din fig. VIII.178a corespunde cazului cînd compusul A_mB_n se dizolvă, separînd, la concentrații mai mari de c, componentul B. Prin dizolvarea compusului A_mB_n sînt posibile, așa cum rezultă din diagramă, următoarele echilibre:

A_mB_n + apă → soluție nesaturată
A_mB_n + apă → soluție saturată (c)
A_mB_n + apă → soluție saturată ($c - e_2$) + B
A_mB_n + apă → soluție saturată (e_2) + B + A_mB_n

Diagrama din fig. VIII.178b corespunde cazului cînd compusul A_mB_n se dizolvă, separînd, la concentrații mai mari de c componentul A. Prin dizolvarea compusului A_mB_n sînt posibile în acest caz următoarele echilibre

A_mB_n + apă → soluție nesaturată
A_mB_n + apă → soluție saturată (c)



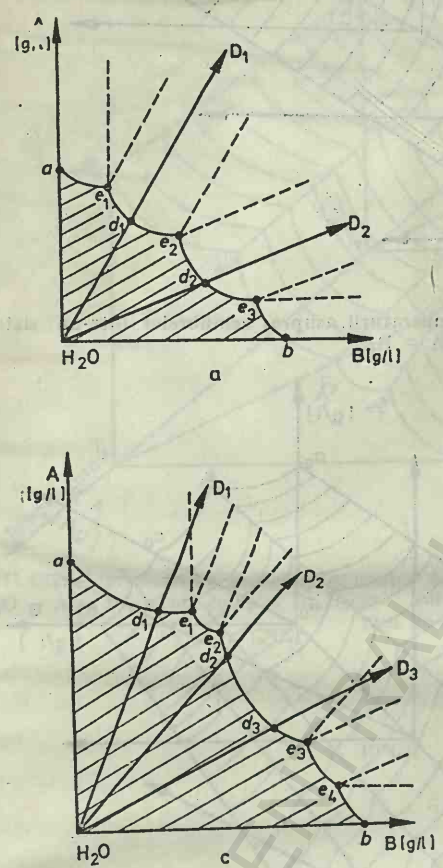
VIII.178. Diagrama de echilibru a unui sistem $H_2O - A - B$ cu un compus A_mB_n care prezintă o solubilitate incongruentă : *a*) cu separare de B ; *b*) cu separare de A.

A_mB_n + apă → soluție saturată (c) + A
A_mB_n + apă → soluție saturată (c) + A + A_mB_n

După numărul compușilor A_mB_n care apar în sistemul A—B și modul lor de a se dizolva, diagrama de soluții a unui sistem A—B—H_2O poate

fi desigur mai mult sau mai puțin complexă. În fig. VIII.179. sînt prezentate unele exemple de diagrame cu 2 respectiv 3 compuși binari A_mB_n.

Diagramele prezentate redau solubilitatea, la o anumită temperatură, a unor componenți și a compușilor pe care îi pot forma, adică sînt izoterme de soluții.

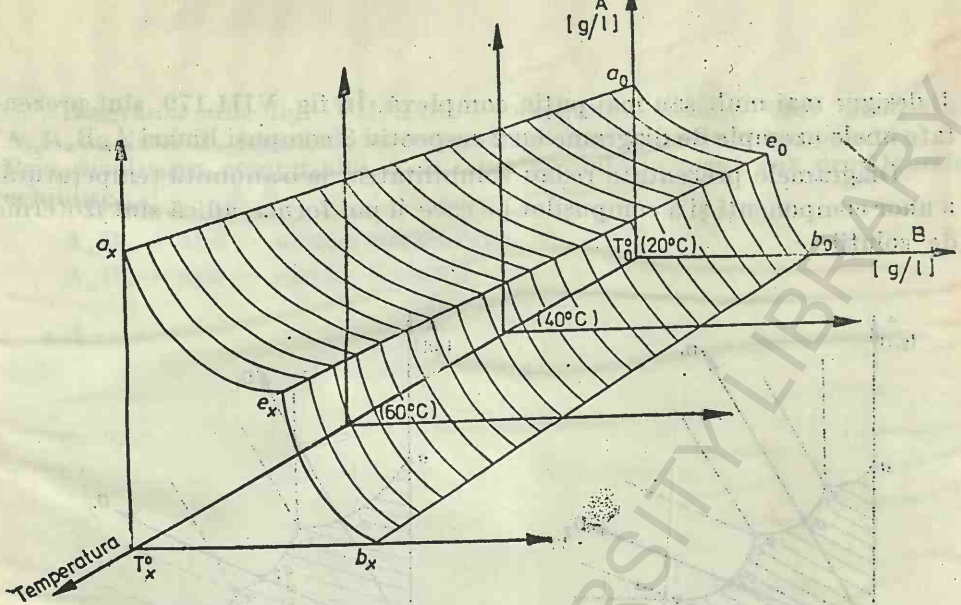


VIII.179. Diagramele de echilibru a unor sisteme $H_2O - A - B$ cu compuși A_mB_n: *a*) cu doi compuși (D_1, D_2) care prezintă o solubilitate congruentă; *b*) cu doi compuși (D_1, D_2) care prezintă o solubilitate incongruentă; *c*) cu trei compuși dintre care D_1 și D_3 cu solubilitate incongruentă și D_2 cu solubilitate congruentă.

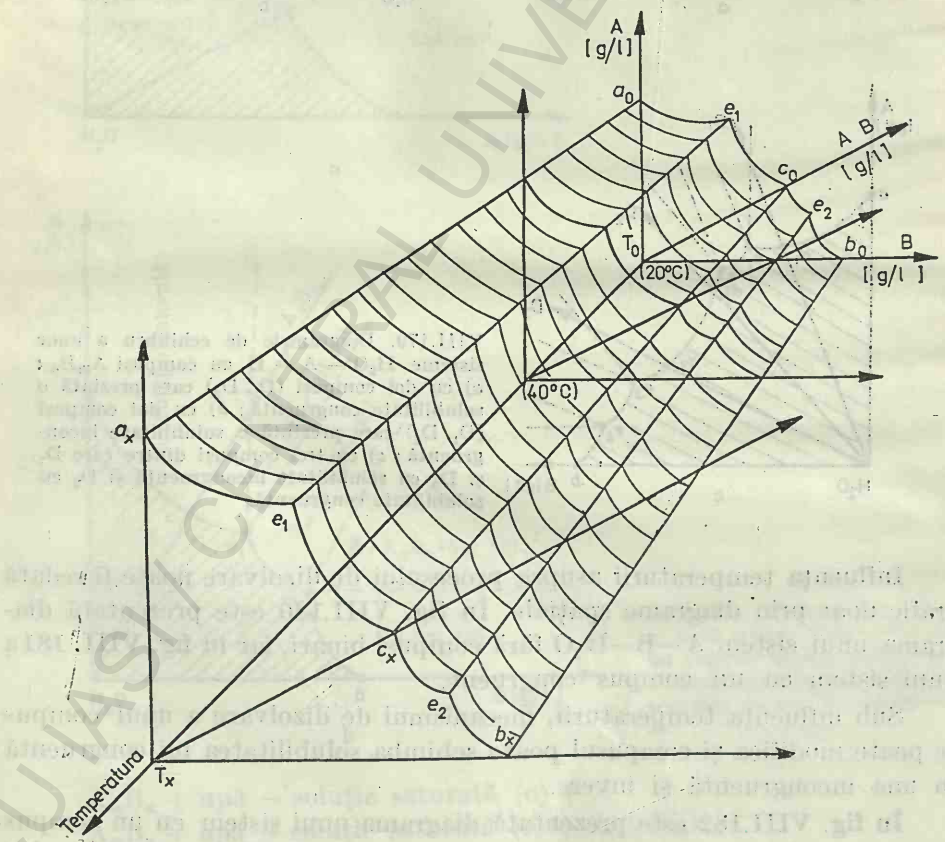
Influența temperaturii asupra procesului de dizolvare poate fi redată grafic doar prin diagrame spațiale. În fig. VIII.180 este prezentată diagrama unui sistem $A-B-H_2O$ fără compuși binari, iar în fig. VIII. 181a unui sistem cu un compus congruent.

Sub influența temperaturii, mecanismul de dizolvare a unui compus se poate modifica și compusul poate schimba solubilitatea lui congruentă în una incongruentă și invers.

În fig. VIII.182 este prezentată diagrama unui sistem cu un compus A_mB_n care prin ridicarea temperaturii trece de la o solubilizare incongruentă în una congruentă (temperatura de trecere este T_x).

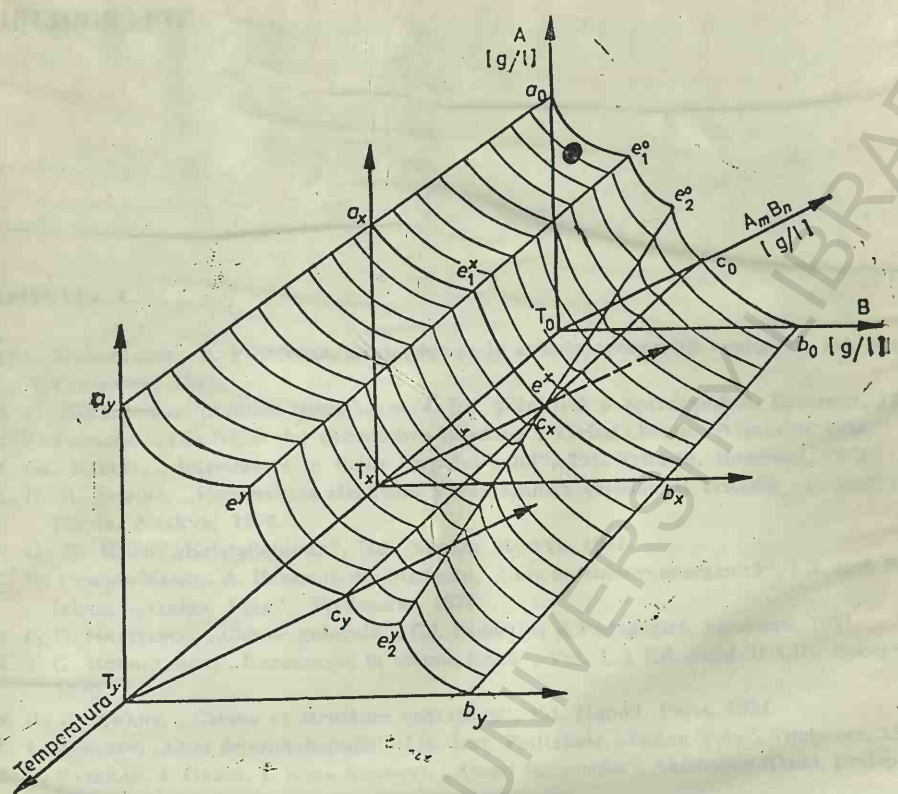


VIII.180. Reprezentarea grafică a influenței temperaturii asupra echilibrelor într-un sistem $H_2O - A - B$.



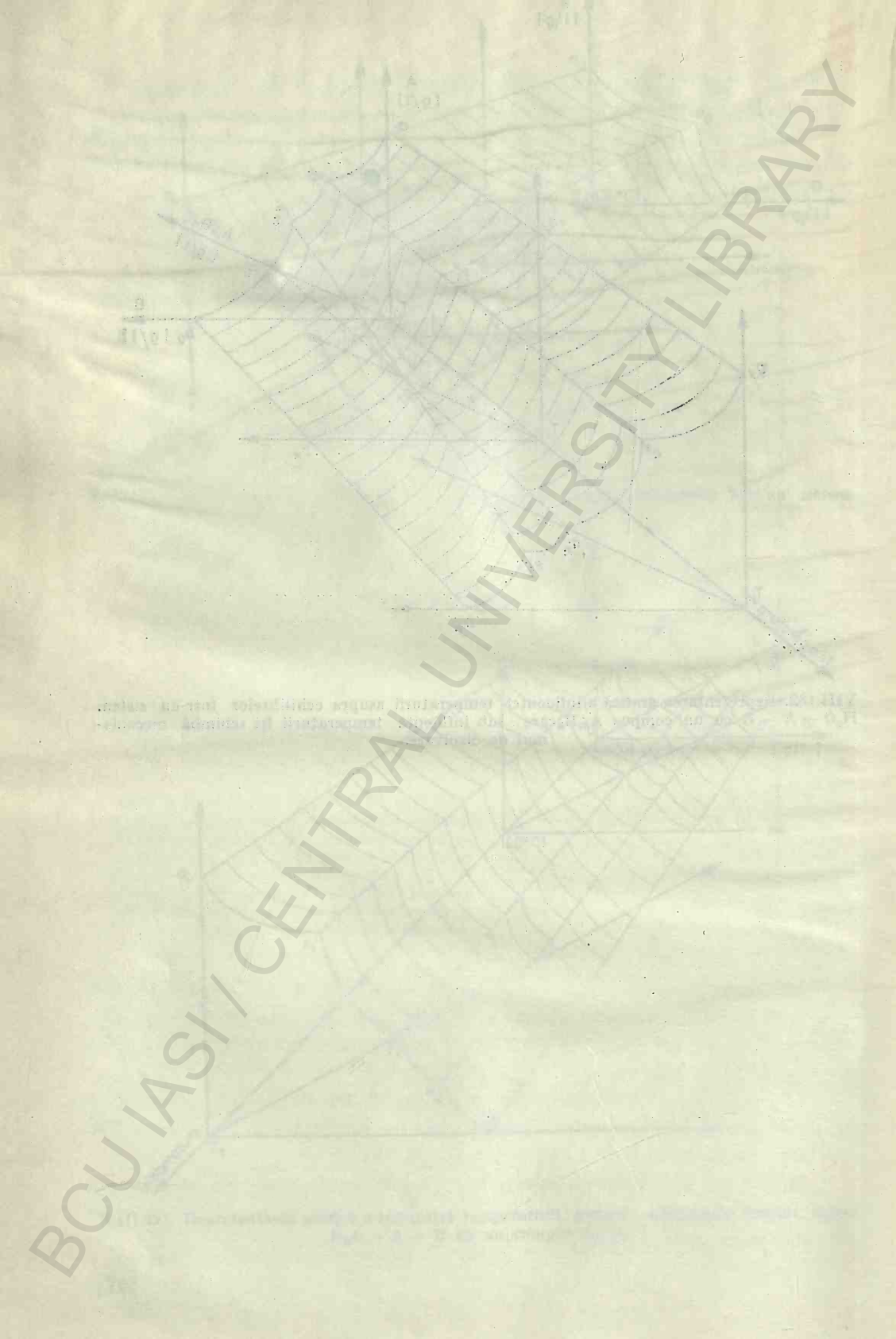
VIII.181. Reprezentarea grafică a influenței temperaturii asupra echilibrelor într-un sistem $H_2O - A - B$ cu un compus A_mB_n.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



VIII.182. Reprezentarea grafică a influenței temperaturii asupra echilibrelor într-un sistem H_2O — A — B cu un compus A_mB_n care sub influența temperaturii își schimbă mecanismul de dizolvare.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BIBLIOGRAFIE

CAPITOLUL I

1. C. Drăgulescu, E. Petrovici, „Introducere în chimia anorganică modernă", Ed. Facla, Timișoara, 1973.
2. D. Săndulescu, „Chimie fizică", vol. I, Ed. științifică și enciclopedică, București, 1979.
3. L. Pauling, „Die Natur der chemischen Bindung", Verlag Chemie, Weinheim, 1962.
4. Ch. Kittel, „Introducere în fizica corpului solid", Ed. Tehnică, București, 1972.
5. B. R. Eggins, „Himiceskaia struktura i reakționnaia sposobnost tviordih vescestv" Izd. Himia, Moskva, 1976.
6. G. B. Bokii, „Kristallohimia", Izd. Nauka, Moskva, 1971.
7. R. Pomoje-Marcu, A. Ferencz, M. Bîrzescu, „Curs de chimie anorganică", Lit. Inst. Politehnic „Traian Vuia", Timișoara, 1979.
8. C. D. Nenițescu, „Chimie generală", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1981.
9. I. G. Murgulescu, „Introducere în chimia fizică", Vol. I, 1 Ed. Acad. R.S.R., București, 1976.
10. R. C. Ewans, „Chimie et structure cristalline", Ed. Dunod, Paris, 1954.
11. I. Menessy, „Curs de cristalografie", Lit. Inst. Politehnic „Traian Vuia", Timișoara, 1975.
12. P. Fazekas, J. Gazsó, I. Kosa Somogyi, „Amorf félvezetök", Akademiai Kiadó, Budapest, 1977.
13. J. P. Suchet, „Himia tviordovo tela", Izd. Metallurghia, 1972.
14. V. Sergiescu, „Introducere în fizica solidului", Ed. Tehnică, București, 1956.
15. P. Fazekas, „Antiferromagnesség és szimetriasértes", Akadémiai Kiado, Budapest, 1978.
16. I. Naray-Szago, „Kristalykemia", Akademiai Kiadó Budapest, 1965.
17. H. Hartman, *Angew. Chem*, 83, 14, 521 (1971).

CAPITOLUL II

1. W. Kleber, „Einführung in die Kristallographie", VEB Verlag Technik, Berlin, 1965.
2. A. Codarcea, „Mineralogia" vol. I, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1965.
3. Ch. Kittel, „Introducere în fizica corpului solid", Ed. Tehnică București, 1972.
4. I. G. Murgulescu, E. Segal, „Introducere în chimia fizică", vol. II, 1 Ed. Acad. R.S.R., București, 1979.
5. C. N. R. Rao ed : „Solid State Chemistry", Marcel Dekker Inc. New-York 1974.
6. R. C. Evans, „Chimie et structure cristalline", Ed. Dunod, Paris, 1954.
7. G. B. Bokii, „Kristallohimia", Izd. Nauka, Moskva, 1971.
8. I. Menessy, „Curs de cristalografie", Lit. Inst. Politehnic „Traian Vuia", Timișoara, 1975.
9. F. Winter, „Chimia fizică a silicaților tehnici", Vol. I. Lit. Inst. Politehnic „Traian Vuia" Timișoara, 1971.
10. H. Krebs, „Osnovi kristallohimii neorganiceskih soedinenii", Izd. Mir, Moskva, 1971.
11. A. I. Kitaigorodskii, „Molekularnîie kristalli", Izd. Nauka, Moskva. 1971.
12. J. Zemann, „Kristallohimia", Izd. Mir, Moskva, 1969.

13. I. Naray-Szabo, „Kristalykemia", Akademiai Kiado, Budapest, 1965.
14. T. Erdey-Gruz, G. Schay, „Chimie fizică teoretică", vol. I, Ed. Tehnică, București, 1957.
15. B. N. Hanney, „Himia tviordovo tela" Izd. Mir, Moskva, 1971.
16. J. P. Suchet ed., „Himia tviordovo tela", Izd. Metallurghia, 1972.
17. L. Pauling, „Die Natur der chemischen Bindung", Verlag Chemie, Weinheim, 1962.
18. T. Roman, „Simetria", Ed. Tehnică, București, 1963.
19. Ș. Moldoveanu, „Aplicațiile teoriei grupurilor în chimie", Ed. științifică și enciclopedică, București, 1975.
20. I. A. Kröger, „Himia nesoverșennih kristallov", Izd. Mir, Moskva 1969.
21. V. Sergiescu, „Introducere în fizica solidului", Ed. Tehnică, București, 1956.
22. A. M. Kosevici, „Osnovi mehaniki kristalliceskoi reșetki", Izd. Nauka, Moskva, 1972.
23. A. Kelly, G. W. Groves, „Kristallografia i defekti v kristallah", Izd. Mir, Moskva, 1974.
24. I. I. Nicolaescu, *Revista de fizică și chimie*, seria A, VI, 2, 44 (1969).
25. M. Enache, „Curs de reacții în stare solidă", Lit. Inst. Politehnic „Traian Vuia", Timișoara 1975.
26. G. Goraș, „Metalurgie fizică elementară", Ed. Tehnică, București, 1976.
27. B. R. Eggins, „Himiceskaia struktura i reakționnaia sposobnost tviordih vescestv", Izd. Himia, Moskva, 1976.
28. * * * „Himia tviordogo tela", Izd. Leningradskogo Universiteta, Leningrad, 1965.
29. S. Solacolu, „Chimia fizică a silicaților tehnici", Ed. Tehnică București, 1968.
30. K. Przibram, „Okraska i liuminescența mineralov", Izd. Inostr. Lit., Moskva, 1959.
31. J. Lewis, G. Wilkins, „Sovremennaia himia koordinaționnih soedinenii", Izd. Inostr. Lit. Moskva, 1963.
32. D. Becherescu, V. Cristea, F. Marx, I. Menessy, F. Winter, „Metode fizice în chimia silicaților", Ed. științifică și enciclopedică, București, 1977.
33. V. Latiu, „Cristalografie fizică", Ed. Tehnică, București, 1958.
34. W. Gordy, W. O. Thomas, *J. Chem. Phys.*, **24**, 439 (1956).
35. J. C. Phillips, *Physics Today*, **23**, 2, 23 (1970).
36. L. Pauling, *Physics Today*, **24**, 2, 9 (1971).
37. P. Hartmann, W. G. Perdok, *Acta Cryst*, **8**, 4, 9 (1955).
38. P. Naor, *Z. Krist.*, **110**, 112 (1958).
39. A. Smekal, „Handbuch Physik" 24 (2), Berlin, 1938.
40. M. O. Kliya, *J. Cryst. Growth*, 1968, 3—4, 719.
41. M. I. Mirkin, „Spravocinik po rentgenostrukturnomu analizu polikristalov", Izd. Fiz. Mat. Lit., Moskva, 1961.

CAPITOLUL III

1. I. Simon, *J. Am. Ceram. Soc.*, **40**, 150 (1957); **41**, 116 (1958).
2. W. Eitel, „Silicate Science", vol. II., New-York and London, Academic Press, 1963, pag. 207.
3. W. Primac, *Phys. Rev.*, **110**, 1240 (1958).
4. P. Baltă, E. Baltă, „Introducere în chimia fizică a stării vitroase", Editura Acad. R.S.R., București, 1971.
5. P. Baltă, „Sticla și aplicațiile ei actuale", Editura Enciclopedică Română, București, 1969, pag. 18.
6. M. Wittels ; F. A. Sherrill, *Phys. Rev.*, **93**, 117 (1954).
7. P. Fazekas, J. Gazso, I. Kosa Somogyi, „Amorf félvezetök", Vol. II., Akadémiai Kiado, Budapest, 1977, pag. 27—71.
8. S. C. Moss, J. F. Graczyk, „Proc. 10th Int. Conf. Phys. Semic. USAEC "(1970) pag. 568.
9. G. Tourand, B. Cabane, M. Brevilm, *J. Non-Cryst. Solids*, **681**, 8—10 (1972).

10. R. F. Kruh, „Handbook of X-rays", Edit. E. F. Kaelbe, Mc Graw-Hill, New-York, 1967.
11. A. Bienenstock, F. Betts, S. R. Ovshinsky, „J. Non-Cryst. Solids", 2, 349 (1970).
12. W. Hinz, „Silikate", Vol. I., VEB Verlag für Bauwesen, Berlin, 1970.
13. W. A. Weyl, E. C. Marboe, „The Constitution of Glasses. A. Dynamic Interpretation", Vol. I. şi II., Interscience Publishers, New-York, London, 1962.
14. G. Hetherington, K. H. Jack, *Phys. Chem. Glasses*, **3**, 129 (1962).
15. R. C. Chittick, J. H. Alexander, H. F. Sterling, *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 77 (1969).
16. I. I. Kitaigorodski şi colab., „Tehnologia Stekla", Gosud. Izd. Lit. Stroit. Athit. i Stroit. Mat., Moskva, 1961.
17. Standards on Glass and Glass Products American Society for Testing of Materials, Philadeplphia, Penna, USA, 1955, p. 65.
18. A. Dietzel, *Glastechn. Ber.*, **22**, 41 (1948).
19. B. E. Moryc, „Properties of Glass", Ed. 2, Reinhold Publishing Corp., New-York, 1954.
20. P. Beyersdorfer, *Silikattechn.*, **3**, 549 (1952).
21. O. K. Botvinkin, „Travaux du IV-ème Congrès International du Verre", Paris, 1956, p. 451.
22. H. Scholtze, „Glas, Natur, Struktur und Eigenschaften", Ed. Friedr. Vieweg und Sohn, Braunschweig, 1965.
23. G. Hägg, *J. Chem. Phys.*, **3**, 1, 42 (1935).
24. E. V. Condon, *Amer. J. Phys.*, **22**, 2, 45 (1954).
25. L. Prodhomme, *Glass Ind.*, **39**, 11, 587 (1958).
26. J. Frenkel, „Kinetic Theory of Liquids", Clarendon Press, Oxford, 1946.
27. P. Baltă, „Tehnologia sticlei", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1966.
28. P. Beyersdorfer, „Glashüttenkunde" VEB Deutsch. Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1964.
29. W. A. Weyl, *Central Glass and Cer. Res. Inst. Calcutta*, **8**, 2, 57 (1961).
30. J. Zarzycki, „Non-Crystalline Solids", Ed. John Wiley and Sons, New-York, 1960, p. 117.
31. J. D. Bernal, *Nature*, **183**, 141 (1959).
32. G. W. Stewart, *Amer. J. Phys.*, **12**, 321 (1944).
33. M. Goldstein, T. H. Davies, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **38**, 7, 223 (1955).
34. B. K. Banerjee, *Bull. Nat. Inst. Sci.*, **14**, 62 (1959).
35. G. Tamman, „The Constitution of Glass. Sheffield", 1927, p. 20—39.
36. R. L. Thakur, S. Thiagarajan, *Centr. Glass. and Ceram. Res. Inst, Calcutta*, **8**, 1, 37 (1961).
37. A. Winter, *Verres et Refr.*, **2**, 88 (1963).
38. A. Winter, *Verres et Refr.*, **11**, 71 (1957).
39. G. O. Jones, *J. Soc. Glass Techn.*, **32**, 385 (1948).
40. P. T. Sarjeant, R. Roy : *Mat. Res. Bull.*, **3**, 265 (1968).
41. I. L. Hopkins, *Phys. Chem. Glasses.* **4**, 4, 137 (1963).
42. DIN 52326 Prüfung von Glas. Bestimmung der Transformations temperatur 1960.
43. A. Q. Toll, C. G. Eichlin, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **14**, 4, 276 (1931).
44. A. Q. Tool, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **29**, 9, 240 (1946).
45. E. V. Condon, *Amer. J. Phys.* **22**, 132 (1954).
46. F. E. Simon, *Naturwis.*, **9**, 244 (1930).
47. G. Jones, „Glass", London, Ed. Methuen and &., 1956.
48. W. Oldekop, *Glass Ind.*, **40**, 185, 209 (1959).
49. A. Dietzel, R. Bruckner, *Glastechn. Ber.*, **28**, 455 (1955).
50. A. E. Dale, J. E. Stanworth, *J. Soc. Glass. Tehnol.*, **29**, 414 (1945).
51. M. Watanabe, R. Kovama, *J. Soc. Glass. Tehnol.*, **41**, 137 (1957).
52. A. Winter, *Silicates Ind.*, **10**, 447 (1960).
53. J. Cornelissen, J. van Leeuwen, H. I. Waterman, *Chim. et. Ind.*, **77**, 69 (1957).
54. F. C. Everstein, J. Stevels, H. I. Waterman, *Chem. Eng. Sci.*, **11**, 267 (1960).

55. J. M. Stevels, „Handbuch der Physik", Band XIII, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1962.
56. R. W. Douglas, *J. Soc. Glass. Technol.*, **31**, 74 (1947) ; **33**, 138 (1949).
57. N. S. Lungu, *Silicates Ind.*, 3, 124 (1959).
58. E. Plumat, G. Pechiaux, R. Marit, J. De la Ruye, J. Mairesse, *Silicates Ind.*, 12, 517 (1964).
59. J. O. M. Bockris, D. C. Love, *Proc. Royal Soc. Seria A*, **266**, 423 (1954).
60. W. Oldekop, *Glastechn. Ber.*, **30**, 1, 8 (1957).
61. I. I. Kitaigorodskii şi colab, „Spravocinik po proizvodstvu stekla", vol. I—II, Gos. Izd. Lit. Stroit. Arhit. i Str. Mat., Moskva 1963.
62. W. H. Zachariaşen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **54**, 384 (1932) ; *Glastechn. Ber.*, **11**, 120 (1933).
63. P. L. Baynton, H. Rawson, J. E. Stanworth, „Trav. du IV-e Congr. Internat. du Verre", Paris 1956, p. 52.
64. B. W. King, L. L. Suber, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **38**, 306 (1955).
65. J. E. Stanvorth, *J. Soc. Glass Technol.*, **38**, 425 (1954).
66. G. W. Brady, *J. Chem. Phys.*, **27**, 300 (1957).
67. A. E. Dale, E. F. Pegg, J. E. Stanworth, *Research*, **7**, 38 (1954.)
68. M. R. Heynes, H. Rawson, *J. Soc. Glass Technol.*, **41**, 347 (1957).
69. V. Garin-Canina, *Comp. Rend.*, **252**, 3967 (1961).
70. A. Winter, *Comp. Rend.*, **240**, 73 (1955).
71. J. E. Stanmorth, *J. Soc. Glass. Technol.*, **30**, 56 (1946).
72. A. Smekal, *J. Soc. Glass. Technol.*, **35**, 411—420 (1951).
73. A. Dietzel, *Z. Elektrochem.*, **48**, 9, (1942).
74. A. Dietzel, *Glastechn. Ber.*, **22**, 212 (1949).
75. A. Dietzel, *Glastechn. Ber.*, **22**, 41 (1948).
76. K. H. Sun, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **30**, 277 (1947).
77. K. H. Sun, M. L. Huggins, *J. Phys. Chem.*, **51**, 438 (1947).
78. H. Ramwon, „Trav. IV. Congrés International du Verre", Paris, 1956, p. 62.
79. * * * „Himia tverdovo tela", Izd. Len. Univ., Leningrad, 1965, p. 9—63. Müller R. L.
80. H. Meyer, *Verres et Réfract*, **33**, 5, 689 (1979).
81. B. E. Warren, *J. Appl., Phys.*, **8**, 10, 645 (1937).
82. B. E. Warren, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **24**, 8, 256 (1941).
83. B. E. Warren, *Chem. Rev.*, **26**, 237 (1940).
84. B. E. Warren, *Technology Rev.*, **43**, 253—55, 273—74 (1942).
85. J. D. Mackenzie, L. J. White, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **43**, 170 (1960).
86. W. O. Milligan, H. A. Levy, S. W. Peterson, *Phys. Rev.*, **83**, 226 (1961).
87. J. Zarzycki, F. Naudin, *Verres et Réfer.*, **14**, 113 (1960).
88. J. M. Stevels, *Glass Ind.*, **35**, 657 (1954).
89. H. J. Trap, J. M. Stevels, „V. Internationaler Glas Kongress", München VI, 23 (1959).
90. H. J. L. Trap, J. M. Stevels, *Glastechn. Ber.*, **32** K, VI/31 (1959).
91. H. J. L. Trap, J. M. Stevels, *Phys. Chem. Glasses*, **4**, 193 (1963).
92. A. Winter, *Verres et Réfr.*, **20**, 6, 448 (1963).
93. A. A. Lebedev, „Trud. Gosudarstv. Opt. Institut.", Leningrad, 2, 10, 57 (1921).
94. J. T. Randall, H. P. Rooskby, B. S. Cooper, *J. Soc. Glass. Techn.*, **14**, 219—29 (T (1930).
95.* * * „The Structure of Glass. Procedings of a Conference on the Structure of Glass.", Leningrad, 1953. Consultants Bureau Interprises. Inc. New-York, 1958.
96. L. W. Tilton, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **59**, 139 (1957).
97. L. W. Tilton, *Res. Nat. Bur. Stand.*, **60**, 351 (1958).
98. L. W. Tilton, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **43**, 9 (1960).
99. M. L. Huggins, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **38**, 172 (1955).
100. M. L. Huggins, *J. Opt. Soc. Amer.*, **30**, 420 (1940).
101. M. L. Huggins, J. M. Stevels, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **38**, 474 (1954).

102. M. L. Huggins, K. H. Sun, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **26**, 4 (1943).
103. M. L. Huggins, T. Abe, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **40**, 287 (1957).
104. T. Moriya, *Bull. of Tokyo Inst. of Technol.*, **66**, 29 (1965).
105. E. Berger, *Glastechn. Ber.*, **5**, 293 (1927).
106. E. Seddon, *J. Soc. Glass. Technol.*, **23**, 36 (1939).
107. H. Reiss, H. L. Frisch, *J. Chem. Phys.*, **31**, 369 (1959).
108. A. J. G. Boyer, D. J. Fray, T. R. Meadowcraft, *Phys. Chem. Glasses.*, **8**, 96 (1967).
109. V. V. Tarasov, „Novîie voprosy fiziki stekla", Gostroizdat, Moskva, 1959.
110. E. Thild, *Revue de Chimie*, VII, **1**, 585 (1962).
111. J. R. Van Wazer, „Phosphorus and its Compounds", Interscience, New-York, 1958, p. 475.
112. P. Baltă, E. Baltă, V. Ceaușescu, *J. Non-Crystalline Solids*, **20**, 323 (1976).
113. P. Baltă, C. Stoicănescu, *Ind. Ușoară*, **10**, 621 (1971).
114. P. Baltă, *Verres et Réfract*, **28**, 49 (1974).
115. P. Baltă, D. Radu, *Mat. de Constr.*, **4** (1976).
116. P. Baltă, D. Radu, *Rev. Roumaine de Chim.*, **22**, 4 (1977).
117. P. Baltă, *Rev. Roumaine de Chim.*, **17**, 969 (1972).
118. P. Baltă, E. Baltă, *Ind. Ușoară*, **8**, 690 (1970).
119. P. Baltă, E. Baltă, *St. Cerc. Chim.*, **19** (1971).
120. J. D. Mackenzie, „Modern Aspects of the Vitreous State", vol. I. Butterworths, London, 1960.
121. C. H. L. Goodman, *Nature*, **257**, 370 (1976).
122. R. Wang, M. D. Merz, *Nature*, **260**, 35 (1976).
123. Ș. Solacolu, „Chimia fizică a silicaților tehnici", Ed. Tehnică, București, 1968.
124. C. N. R. Rao, „Modern Aspects of Solid State Chemistry", Plenum Press. New-York, London, 1970, p. 396.
125. R. Brill, H. Hermann, C. Peters, *Naturwiss.*, **676** (1939).
126. W. Noll, *Angew. Chem.*, **75**, 123 (1963).
127. L. Pauling, *J. Phys. Chem.*, **56**, 361 (1952).
128. M. L. Huggins, K. H. Sun, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **26**, 4 (1943).
129. L. Shartsis. *S. Spiner, W. Capps, J. Amer. Cerèm. Soc.*, **35**, 155 (1952).
130. O. L. Anderson, *J. Appl. Phys.*, **27**, 943 (1956).
131. M. Polanyi, *Z. Physik*, **7**, 323 (1921).
132. A. A. Griffith, *Trans. Roy. Soc., London A*, **221**, 163 (1920).
133. W. H. Otto. *J. Amer. Ceram. Soc.*, **38**, 122 (1955).
134. W. F. Thomas, *Phys. Chem. Glasses*, **1**, 4 (1960).
135. R. E. Mould, *Glastechn. Ber.*, **32**, K. III, 18 (1959).
136. G. Gehlhoff, M. Thomas, *T. Techn. Phys.*, **6**, 333 (1925); 7, 105 (1926).
137. A. L. Zijlstra, *Glas-Industr. -Technik.*, **3**, 234 (1959).
138. F. Salcan, E. Porubskii, „Vakuumnaia tehnika", Moskva, 1961.
139. K. H. Karsch, *Glastechn. Ber.*, **35**, 234 (1962).
140. R. Brückner, *Naturwiss.*, **49**, 150 (1962).
141. R. Brückner, *Glastechn. Ber.*, **37**, 413 459, 500, 536 (1964).
142. L. Merker, H. Wondraschek, *Glastehn. Ber.*, **32**, 54 (1959).
143. H. J. Poegel, *Glastechn. Ber.*, **29**, 266 (1966).
144. L. Shartsis, S. Spinner, W. Capps, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **35**, 155 (1952).
145. W. Hinz, V. Havlicek, *Glastechn. Ber.*, **31**, 422, (1958).
146. A. Ja. Kuznețov, *Z. Fit. Him. SSSR*, **27**, 657 (1953).
147. G. Koranyi, „Surface Properties of Silicate Glasses", Akademiai Kiadó, Budapest, 1963, p. 70.
148. J. T. Littleton, W. L. Wetmore, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **19**, 243 (1963).

149. J. M. Stevels, „Handbook of Physics. Enciclopedia of Physics, 20", Springer, Berlin, 1963, p. 350.
150. B. Laurent, *Verres et Réfract*, 7, 167 (1953).
151. O. V. Mazurin, „The Structure of Glass", Consultant Bureau, New-York, 1968, vol. II. p. 299.
152. H. Moore, R. C. De Silva, *J. Soc. Glass. Technol.*, 36, 5 (1958).
153. H. J. L. Trap, J. M. Stevels, *Verres et Réfract.* 25, 4/5, 176 (1971).
154. H. J. L. Trap, *Verres et Réfract.*, 23, 1, 28 (1969).
155. H. J. L. Trap, J. M. Stevels. *Phys. Chem. Glasses*, 4, 5, 193 (1963).
156. R. G. Gossink, J. M. Stevels, *J. Non-Cristalline Solids*, 5, 217 (1971).
157. J. D. Mackenzie, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 47, 5, 211 (1964).
158. A. A. Appen, R. I. Bresker, *Z. Techn. Fiz. SSSR*, 22, 946 (1952).
159. J. Moore, D. E. Sharp, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 41, 461 (1958).
160. D. W. Rinchart, J. J. Bonino, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 42, 107 (1959).
161. D. Becherescu, V. Cristea, I. Menessy, *Glastechn. Ber.*, 43, 91 (1970).

CAPITOLUL IV

1. B. Chalmers, „Principles of Solidification", John. Wiley Inc. New York — London — Sydney.
2. H. Gleiter, B. Chalmers, „High — Angle Grain Boundaries", Pergamon Press. Oxford — New York — Toronto — Sydney — Braunschweig. 1972.
3. W. Schatt, „Einführung in die Werkstoffwissenschaft", VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. Leipzig. 1972.
4. I. E. Geguzin, „Physik des Sinterns", VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. Leipzig. 1973.
5. W. Kleber, „Einführung in die Kristallographie", VEB Verlag Technik. Berlin. 1965.
6. P. A. Rehbinder, „Izbrannie trudî. Poverhnostnie iavlenia v dispersnîh sistemah. Kolloidnaia himiia", Izd. Nauka, Moskva 1978.
7. F. Eisenkolb, „Fortschritte der Pulvermetallurgie. Band. 1. Grundlagen der Pulvermetallurgie", Akademic-Verlag, Berlin, 1963.
8. * * * „Regulirovanie svoistv dispersnîh sistem", Izdat. FAN Uzbekskoi SSR, Taşkent, 1974.
9. B. H. Lin, ed. „Fine particles. Aerosol generation, measurement, sampling and analysis", Academic Press, New York — San Francisco—London, 1976.
10. G. S. Hodakov, *Uspehi himii*, 32 (1963), 7, 860—881.
11. P. P. Budnikov, A. M. Ginstling, „Reakţii v smesiah tverdîh vescestv", izd. stroitelstvu, Moskva, 1965.
12. H. Sonntag, K. Strenge, „Koagulation und Stabilität disperser Systeme", VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1970.
13. K. Edelmann, „Lehrbuch der Kolloidchemie", Band 1, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1968.
14. E. Chifu, „Chimie coloidală", Ed. did. şi ped., Bucureşti, 1969.
15. I. Kelmer, „Chimie fizică şi coloidală", Ed. did. şi ped., Bucureşti, 1965.
16. A. V. Dumanskii, „Liofilnost dispersnîh sistem", Izd. Akad. Nauk USSR., Kiev, 1960.
17. S. M. Liepatow, „Physikalische Chemie der Kolloide", Akademie — Verlag, Berlin, 1953.

CAPITOLUL V

1. D. Săndulescu, „Chimie fizică", vol. I, Editura ştiinţifică şi enciclopedică, Bucureşti, 1979.
2. K. Meyer, „Physikalisch-chemische Kristallographie", VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1968.

3. A. Codarcea, „Mineralogia", Vol. I., Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1966.
4. W. Kleber, „Einführung in die Kristallographie", VEB Verlag Technik, Berlin, 1965.
5. T. Erdey-Gruz, G. Schay, „Chimie fizică teoretică", vol. I., Editura Tehnică, București, 1957.
6. P. Tribunescu, „Chimie fizică", vol. II, Litografia Institutului Politehnic „Traian Vuia", Timișoara, 1980.
7. I. Menessy, „Curs de cristalografie", Litografia Inst. Politehnic „Traian Vuia" Timișoara, 1975.
8. O. Bolgiu, „Cristalografia", Editura Tehnică, București, 1975.
9. B. Chalmers, „Principles of Solidification", John Wiley and Sons. Inc. New-York, London, Sidney, 1964.
10. I. Tarján, M. Mátrai, „Laboratory Manual on Crystal Growth", Akademiai Kiado, Budapest, 1972.
11. L. N. Matusevici, „Cristalizarea în industria chimică", Editura Tehnică, București, 1971.
12. * * * „Kristallizația i svoistvy kristaliceskih vescestv." Izd. Nauka, Leningrad, 1971.
13. E. V. Hamskii, E. A. Podozerskaia, B. M. Freidin, A. N. Bîkova, N. D. Sedelinikova, „Kristallizația i fiziko-himiceskie svoistva kristaliceskih vescestv", Izd. Nauka, Leningrad, 1969.
14. J. J. Gilman, Ed., „The Art and Science of Growing Crystals", John Wiley and Sons, New-York, London, Sydney, 1963.
15. D. Elwell, H. J. Scheel, Crystal Growth from High-Temperature Solutions, Academic Press, London, New-York, San Francisco, 1975.
16. C. W. Correns, „Einführung in die Mineralogie", Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York, 1968.
17. K. Th. Wilke, „Kristalzüchtung", VEB, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1973.
18. I. Naray-Szabo, „Kristalykemia", Akademiai Kiado, Budapest, 1965.
19. Ch. Kittel, „Introducere în fizica corpului solid. Editura Tehnică, București, 1972.
20. H. Jones, „Reports on Progress in Physics", **36**, 3, 1425 (1973).
21. S. Solacolu, „Chimia fizică a silicaților tehnici", ediția a II-a, Editura Tehnică, București, 1968, p. 359.
22. N. J. Kreidl, M. S. Maklad, *J. Amer. Cerm. Soc.*, **52**, 9, 508, (1969).
23. J. H. Simmons, P. B. Macedo, A. Napolitano, W. K. Haller, *Discuss. Faraday Soc.*, **50**, 155 (1970).
24. B. Shartsis, H. F. Shermer, H. L. Bestul, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **41**, 507 (1958).
25. B. E. Warren, A. G. Pincuș, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **23**, 301 (1940).
26. E. M. Levin, S. Block, *J. Amer Ceram. Soc.*, **40**, 95, 113 (1957).
27. R. J. Charles, *Phys. Chem. Glasses*, **10**, 169, (1969).
28. H. J. L. Trap, H. Jones, J. M. Stevels, *Verres et Réfract.*, **25**, 4/5, 194 (1971).
29. J. W. Cahn, *J. Chem. Phys.*, **42**, 93 (1965).
30. J. W. Cahn, R. J. Charles, *Phys. Chem. Glasses*, **6**, 181 (1965).
31. W. Vogel, K. Gerth, *Glastech. Res.*, **31**, 15 (1958).
32. E. Plumat, *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**, 499, (1968).
33. P. Baltă, *Verres et Réfract.*, **28**, 2, 49, (1974).
34. M. Navez, *Verres et Réfract.*, **18**, 4, 285 (1964).

CAPITOLUL VI

1. K. Meyer, „Physikalisch-chemische Kristallographie", VEB Deutsch. Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1968.
2. W. Schatt, „Einführung in die Werkstoffwissenschaft", VEB Deutsch. Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1971.

3. Y. Adda, I. Philibert, „La diffusion dans les solides". Press. Univ. de France, Paris, 1966.
4. W. Dost, „Diffusion in solids, liquids, gases", Acad. Press. Inc. Publ., New-York, 1960.
5. P. Iacobs, F. Tompkins, „Chemistry of the solid state", Ed. W. E. Garner, London, 1955.
6. P. Shewmon, „Diffusion in solids", Mc. Graw-Hill Book New-York, 1963.
7. W. Seith, „Diffusion in Metallen", 2 Aufl., Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1955.
8. I. G. Murgulescu, E. Segal, „Introducere în chimia fizică", vol. II. Ed. Acad. R.S.R., București, 1979.
9. Boldyrev V., K. Meyer, „Festkörperchemie", VEB Deutsch. Verlag für Grundstoffindustrie, 1973.
10. K. Haulle, „Reaktionen in und an festen Stoffen", Springer-Verlag Berlin, Heidelberg-New-York, 1966.
11. D. Kingesry, „Cinetics of High Temperature Processes", The Technology Press Massachusetts, 1959.
12. I. Dinescu, „Bazele tehnologiei ceramicii și refractarelor", Ed. Tehnică București, 1966.
13. I. De Boer, W. Burgers, E. Gorter, I. Huesse, G. Schuit, „Reactivity of solids", 4 th Int. Symp. React. Solids, Amsterdam, 1960 Elsevier Publishing Comp. 1961, Amsterdam.
14. G. Schwab, „Reactivity of Solids 5 th Int. Symp. Reackt. Solids, München, 1964", Elsevier Publishing Comp. 1965, Amsterdam.
15. I. Mitchell, R. De Vries, R. Roberts, „Reactivity of Solids. 6 th Int. Symp. React. Solids, Schnectday, 1968", John Wiley a. Sons, 1969, New-York.
16. H. Fischmeister, E. Exner, „Theorie des Sinterns", *Metall*, **18**, 932 (1964), **19**, 113, 941 (1965).
17. F. Thummler, W. Thomma, „The Sintering Process", *Met. Reviews*, **12** 69 (1967).

CAPITOLUL VII

1. N. M. Hannay, „Solid state Chemistry", Prentice Hall, New Jersey, 1970.
2. P. Tribunescu, „Chimie fizică", vol. II. Termodinamica chimică. Fenomene superficiale. Litografia Inst. Politehnic Timișoara. 1980.
3. O. P. Mcedlov-Petrosjan, „Thermodynamik der Silikate", VEB Verlag für Bauwesen. Berlin 1965.
4. V. I. Babușkin, G. M. Matveev și O. P. Mcedlov-Petrosian, „Termodinamika silikatov", Stroizdat, Moskva, 1972.
5. K. Meyer, „Physikalisch-chemische Kristallographie", VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1968.
6. V. Boldyrev și K. Meyer, „Festkörperchemie", VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1973.
7. H. Schmalzried, „Festkörperreaktionen. Chemie des festen Zustandes", Akademie-Verlag, Berlin, 1972.
8. L. G. Harrison : în „Comprehensive Chemical Kinetics" (Edit. Bamford C.H.) Elsevier, Amsterdam, p. 377—423, 1969.
9. A. J. Hedvall, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **272**, 22—24, (1953).
10. W. Eitel, „Silicate Science", Vol. 5. Ceramics and Hidraulic Binders., Academic-Press, New York-London. p. 41—49. 1966.
11. R. Dinescu, „Bazele tehnologiei ceramicii și refractarelor", București, Ed. Tehnică, p. 506—518.
12. G. H. De Boer, „Reactivity of Solids", Elsevier, Amsterdam, 1961, p. 1.
13. A. Welsh, „Himiia Tverdovo Sostoianiia" (Red. Garner W. E.), Izd. Inostr. Lit., Moskva, p. 390—407, 1961.
14. W. Jander, K. F. Weitendorf, *Z. Elektrochem. Allg. Phys. Chem*, **41**, 443, (1935).

15. A. J. Hedval, „Reaktionsfähigkeit fester Stoffe", Verl. J. A. Barth, Leipzig, 1938, p. 122.
16. G. F. Hütting, *Z. Angew. Chem.*, **49**, 882 (1936).
17. C. E. Birchenall, „Proceedings of the IV-th Int. Symp. Reactivity of solids", Amsterdam, p. 24, 1961.
18. C. P. Budnikov, A. M. Ghinstling, „Reacţii v smesiah tverdih veşcestv", Moskva, Izd. Lit. Stroit., 1971.
19. C. Wagner, *Z. Phys. Chem.*, **21**, 25 (1933), **32**, 477 (1936); *Angew. Chem.*, **49**, 735 (1936).
20. S. R. Yoganarasimhan: în „Modern Aspects of Solid State Chemistry". (Ed. Rao. C.N.), Plenum Press, New-York — London 1970, p. 465—496.
21. F. A. Kröger, „The Chemistry of Imperfect Crystals", North Holland, Amsterdam, 1964.
22. K. Hauffe, „Reaktionen in und an festen Stoffe", Berlin 1955.
23. H. Schmalzried, în „Reactivity of Solids" (Ed. Schwab G.M.) Elsevier, Amsterdam 1965, p. 204.
24. Kooy C, ibid., p. 21—23.
25. H. Schmalzried, *Z. Phys. Chem.*, **33**, 111, (1962).
26. R. E. Carter, *J. Am. Cer. Soc.*, **41**, 117 (1961).
27. J. Reijnen, Ibid. [23] p. 562—72.
28. W. Eitel, „The Pysical Chemistry of the Silicates", Chicago Univ., 1954, p. 1068—1073.
29. J. H. De Boer, „Elektronnaia emissia i iavlenia adsorbţii", Moskva, O.N.T.I., 1936. (Cit. cf. [13]).
30. W. Jander, Hoffmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **216**, 211—223, (1934). *Z. Angew Chem.*, **46**, 388 (1933).
31. A. S. Berejnoi, L. I. Kariakin, *D. A. N. S.S.S.R.*, **75**, 52, 423, (1950).
32. L. Cini, *Silicates Industriels*, **32**, Nr. 6, 220—224. (1967).
33. S. Lamar, M. F. Warner, (Cf. Singer. F.: „Industrial Ceramics", London 1963, p. 484).
34. C. A. Sorrel, *J. Am. Cer. Soc.*, **43**, Nr. 7, 337—343, (1960).
35. S. de Aza, J. E. de Los Monteros, *Bul. Soc. Espan. Ceram.*, **11**, Nr. 5, 315—321, (1972).
36. F. C. Frank, van der Merwe, J., *Proc. Roy Soc. (A)*, **198**, 203, 216 (1949), **6200**, 125 (1950).
37. F. C. Tompkins, *Pure Appl. Chem.*, **9**, Nr. 3, 387—396 (1964).
38. E. S. Osinovik, *Sb. Naucin. Rab. Inst. A. N. B.S.S.R.*, Nr. 5, 1, (1956).
39. G. W. Brindley, M. Nakahira, *J. Am. Cer. Soc.*, **42**, Nr. 7, 311—323 (1959).
40. I. Teoreanu, „Bazele tehnologiei lianţilor", Bucureşti, Ed. Tehnică, 1975, p. 94—108; 247—251.
41. A. M. Ghinstling, T. P. Fradkina, *J. Prikl. Him.*, **25**, 1135, 1268, (1952).
42. R. E. Carter, *J. Chem. Phys.*, **34**, 2010—2015, (1960).
43. G. Valenşi, *Compt. Rend.*, **202**, Nr. 4, 309—312 (1936).
44. R. E. Carter, *J. Chem. Phys.*, **35**, 1137—1138, (1961).
45. D. Cismaru, *Studii Cerc. Fiz.*, **6**, Nr. 3, 435 (1955). *Studii Cerc. Chim.*, **5**, Nr. 1, 119 (1957).
46. D. Cismaru, C. Radovici, *Rev. Roum. Chimie*, **17**, Nr. 1—2, 69—75, (1972).
47. A. Giess, *J. Am. Cer. Soc.*, **46**, Nr. 8, 374—376, (1963).
48. J. H. Sharp, G. W. Brindey, B. N. Narahary Ahar, *J. Am. Cer. Soc.*, **49**, Nr. 7, 379—82, (1966).
49. V. I. Babuşkin, G. M. Matveev, O. P. Mcedlov-Petrosian, „*Termodinamika Silikatov*", Izd. Lit. Stroit., Moskva, 1965, p. 52—89.
50. G. V. Kukolev, „Himiia kremniia i fiziceskaia himiia silikatov", Izd. Vis. Skola, Moskva, 1966, p. 370.
51. L. V. Azaroff, *J. Appl. Phys.*, **32**, 1658, (1961); **32**, 1663, (1961).
52. J. A. Hedvall, *Chalmers Tekniska Högskolas Handlingar*, Nr. 326, 6, (1969).
53. J. A. Hedvall, *Bul. Inst. Polit. Iaşi*, Tom. XIII, (XVII), fasc. 1—2, 180—181, (1967).
54. H. Forestier, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **67**, 528 (1958).
55. M. E. Garcia-Clavel, *Rev. Univ. Ind. Santander*, **6**, Nr. 3—4, 191—201, (1964).
56. Hiromu, Sasaki, *J. Am. Cer. Soc.*, **47**, Nr. 10, 512—516, (1964).
57. Komatsu, Wazo, în [23] p. 182—191.

58. R. Abramovici, M. Enache, *Ker. Z.*, **23**, Nr. 8, 437—440, (1971).
59. A. J. Hedvall, „Solid State Chemistry", Elsevier, Amsterdam, 1966.
60. L. G. Berg, O. K. Ianatieva, E. M. Savițchi, *J. Prikl. Him.*, **27**, 376, (1954).
61. I. Teoreanu, Tran Van Hunii, *Bul. Inst. Politehnic București*, **32**, Nr. 4, 45—70, (1970),
62. I. Teoreanu, *IBAUSIL, Weimar*, **3**, 85, (1973).
63. K. Hauffe, K. Pschera, *Z. Anorg. Chem.*, **262**, 147 (1950).
64. R. Barta, „O reakcich v tuhem stavu", Praha, 1954 (Cit. cf. (18)).
65. M. E. Pozin, A. M. Ghinstling, Y. V. Pecikovskii, *J. Prikl. Him.*, **27**, 376, (1954).

CAPITOLUL VIII

1. H. Schmalzried, „Festkörperreaktionen — Chemie des festen Zustandes", Akad. Verlag. Berlin, 1976.
2. T. Erdey-Gruz, G. Schay, „Chimie fizică teoretică", Ed. tehnică, București, 1957.
3. D. Săndulescu, „Chimie fizică", Ed. științifică și enciclopedică, București, 1979.
4. W. Schatt, „Einführung in die Werkstoffwissenschaft", VEB Deutsch. Verlag. für Grundsff-industrie, Leipzig, 1972.
5. V. Boldyrev, K. Meyer, „Festkörperchemie", VEB. Verlag. für Grundstoffindustrie. Leipzig, 1973.
6. K. Meyer, „Physikalisch-chemische Kristallographie", VEB Deutsch. Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1968.
7. B. R. Eggins, „Himiceskaia struktura i reakționnaia sposobnost tviordih vescestv", Izd. Himia. Moskva, 1976.
8. C. W. Stilwell, „Crystal Chemistry", New-York, London 1938 (citat în G. B. Bokii, „Kristallohimia", Izd. Nauka, Moskva, 1971).
9. W. Kleber, „Einführung in die Kristallographie", VEG Verlag Technik, Berlin, 1965,
10. D. Becherescu și colab. „Metode fizice în chimia silicaților", Ed. științifică și enciclopedică, București, 1977.
11. I. Menessy, „Curs de cristalografie", Lit. Inst. Politehnic „Traian Vuia", Timișoara, 1975.
12. H. Vogel, „Die heterogenen Gleichgewichte", Akad. Verlagsgesellschaft Geest u. Portig K. G., Leipzig, 1950.
13. W. Eitel, „Silicate Science", vol. III. Dry Silicates, New-York, London, Acad. Press, 1965.
14. W. Eitel, „Die heterogenen Schmelzgleichgewichte silikatischer Mehrstoffsysteme", I. A. Barth Verl., Leipzig, 1945.
15. W. Hinz, „Silikate", VEB Verlag für Bauwesen, Berlin, 1971.
16. Ș. Solacolu, „Chimia fizică a silicaților tehnici", Ed. Tehnică București, 1968.
17. F. Winter, „Chimia fizică a silicaților tehnici", Lit. Inst. Politehnic „Traian Vuia", Timișoara, 1971.
18. E. M. Levin, C. R. Robbins, H. F. Mc Murdie, „Phase diagrams for ceramists", Ed. a. Publ. by The Amer. Ceram. Soc. Inc., 1964.
19. F. Tamas, I. Pal, „Phase Equilibria-Spatial Diagramus", Akad. Kiado, Budapest, 1970.
20. P. Iacobs, F. Tompkins, „Himia tverdogo sostoiania" (pod redakții V. Garnera), Izd. Inostrannoi literatury, 1961.
21. G. Masing, „Ternäre Systeme-Elementare Einführung in die Theorie der Dreistofflegierungen", Akad. Verlagsgesellschaft Geest: u. Portig K. G.,1949.
22. A. Findley, „Die Phasenregel und ihre Anwendungen", Verlag Chemie, 1958.

Biblioteca de Chimie

Redactor : DELIA IACOB
Tehnoredactor : CONSTANTIN IORDACHE

Coli de tipar 44,75. Bun de tipar 17.03.1983

c. 611 — I. P. INFORMAȚIA
str. Brezoianu nr. 23—25
București

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Lei 69